Oberlin College Library
APR 17 1924
Not to be taken from the Library

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

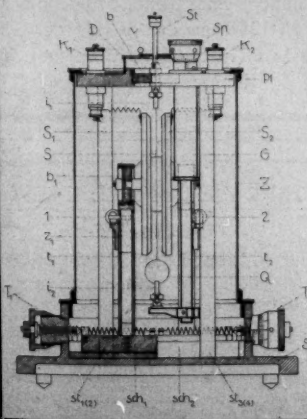
Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 4. Leipzig, 15. Februar 1924. No. 656. Printed in Germany. **25. Jahrgang.**

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



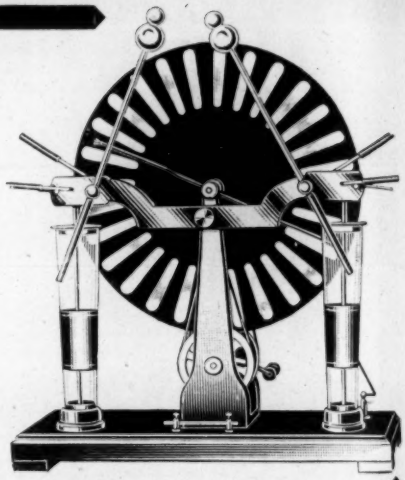
Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

UNSERE ABTEILUNG:
PHYSIK
liefert:
INFLUENZ-ELEKTRISIER-MASCHINEN
IN JEDER GRÖSSE UND AUSFÜHRUNG



SIGNALAPPARATEFABRIK
JULIUS KRÄCKER
AKTIENGESELLSCHAFT
BERLIN W. 57. BÜLOW-STR. 47.

Eingetragene Schutzmarke

Spindler & Hoyer G. m. b. H.
Göttingen 3.
Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen. — Erdbebenregistrierapparate. — Normalbatterien, Kondensatoren, Mikrowage. — Quarzfadenelektroskop nach Wiechert (siehe Abbildung).

Physiker, Dr. phil.
in der Technik bereits tätig gewesen, sucht Stellung im wissenschaftlichen Laboratorium einer Fabrik. Angebote unter **M. N. 1898** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstraße 2, erbeten.

S. HIRZEL IN LEIPZIG
W. Moede
Experimentelle Massenpsychologie
Mit 16 Abb. 8°. (VI u. 239 S.) 1920.
Geh. G.-M. 4.—, Schw. Fr. 5.—, geb. G.-M. 5.50, Schw. Fr. 6.85.
Der Betriebsleiter, der mit Arbeitermassen oder -gruppen zu tun hat, jeder, der Wirkungen auf die Massen auslösen will, alle werden in diesem Neuland von den Bäumen Früchte der Erkenntnis pflücken, die ihr geistiges Rüstzeug schärfen. Moede baut auf selbst erkanntem und versuchtem Tatsachenmaterial auf. Phantasieschlüsse sind ihm fremd. Und gerade deshalb ist seine Arbeit wertvoll. (Ingenieur-Zeitung.)
Bibliothek wird fortgesetzt.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 4. 15. Februar 1924. Redaktionsschluß für No. 6 am 5. März 1924. 25. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

J. Holtsmark, Über die Verbreiterung von Spektrallinien. II. S. 73.

P. Raethjen, Halleffekt und Thermokraft. S. 84.

E. Schrödinger, Über das thermische Gleichgewicht zwischen Licht- und Schallstrahlen. S. 89.

A. Kopff, Courvoisier-Effekt und Einstein-Effekt. S. 95.

F. Harms, Zur Demonstration des Foucaultschen Pendelversuchs. S. 96.

Personalien. S. 96.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Verbreiterung von Spektrallinien. II.

Von J. Holtsmark.

In einer früheren Arbeit[1]) hat der Verfasser gezeigt, daß man zu einer befriedigenden Erklärung der Verbreiterung von Spektrallinien einer gewissen Klasse gelangen kann, wenn man annimmt, daß das emittierende Atom sich in einem elektrischen Felde befindet, welches durch das Zusammenwirken der Atomfelder sämtlicher übrigen Atome (eventuell Moleküle) entsteht. Dies ständig wechselnde Feld läßt einen in derselben Weise wechselnden Starkeffekt der emittierten Linien entstehen, so daß diese im Zeitmittel verbreitert erscheinen, eine Ansicht, die schon von Stark[2]) qualitativ begründet war. Ich konnte damals unter anderem zeigen, daß die Verbreiterung der Wasserstofflinien durch Druck quantitativ in dieser Weise erklärt werden kann, es ergab sich sogar eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen den von Michelson gemessenen und den theoretisch berechneten Halbwertsbreiten. Allerdings sind die numerischen Werte jetzt zu korrigieren, weil leider ein Rechenfehler bei der Bestimmung der Quadrupolfelder gemacht wurde, auf diesen Punkt werden wir unten wieder zurückkommen.

Bei der Berechnung der Starkeffektverbreiterung wurde die vereinfachende Voraussetzung gemacht, daß die verbreiternden sowohl als das emittierende Atom punktförmig sein sollten. Es stand bis jetzt offen, wie weit diese Vereinfachung zulässig ist, und Debye[3]) machte darauf aufmerksam, daß die mittlere elektrische Feldstärke im Gas nach den damals aufgestellten Formeln unendlich wird, eben weil die großen Feldstärken, die in großer Nähe der Kraftzentren auftreten, zu stark berücksichtigt wurden.

Neuerdings hat Gans[1]) sich mit dieser Frage beschäftigt und wertvolle Beiträge zur Klärung des Problems gegeben. Für sehr große Feldstärken findet Gans eine Gaußsche Verteilung, wie zu erwarten war. Gans aber hat nur die Endlichkeit des einen emittierenden Atoms berücksichtigt und die verbreiternden Atome stillschweigend als punktförmig betrachtet, was höchstens bei Ionen erlaubt ist.

Er gewinnt daher für kleinere und mittlere Feldstärken nur einen geringen Teil der Korrektion, während die Hauptkorrektion, die von der Endlichkeit sämtlicher Atome folgt, nicht berührt wird. Eine strenge und allgemeingültige Formel ist also immer noch nicht abgeleitet worden, und es wird aus dem Folgenden hervorgehen, daß dies mit großen rechnerischen Schwierigkeiten verbunden ist und aus dem folgenden Grunde auch kaum lohnen wird.

Wir haben nämlich für die Atomfelder stark vereinfachende Annahmen gemacht insofern, als wir die Atome in Ionen, Dipole und Quadrupole klassifiziert haben, und nur das erste Glied in der Entwicklung der Feldstärke benutzt haben. Wenn die Atome so dicht gelagert sind, daß die Ganssche Korrektion merklich wird, dürfen wir eben nicht mehr die vereinfachten Ansätze für die Atomfelder benutzen, so daß die ganze Berechnung illusorisch wird. Auf diesen Punkt macht übrigens auch Gans selbst aufmerksam.

Es soll im Folgenden gezeigt werden, wie die Berechnung der Resultantfeldstärke bei endlichem Durchmesser sämtlicher Atome für mittlere Gasdichten durchgeführt werden kann, indem wir uns naturgemäß auf Dichten beschränken

1) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.
2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, Leipzig 1914.
3) P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 181, Anm., 1920.

1) R. Gans, Ann. d. Phys. **66**, 396, 1921.

wollen, wo die einfachen Feldansätze noch verwendet werden dürfen. Bei ganz großen Dichten läßt sich eine strenge Rechnung kaum durchführen, es ist aber anzunehmen, daß die Verteilung der Feldstärken eine Gaußsche wird, auch bei Berücksichtigung der Durchmesser der verbreiternden Atome, wie es Gans ohne dies gefunden hat.

Um Wiederholungen zu ersparen, werden wir uns soviel wie möglich auf die erwähnte Arbeit[1]) beziehen, die im Folgenden mit I bezeichnet werden möge.

§ 1. Problemstellung.

Ein emittierendes (bzw. absorbierendes) Atom, das mit dem Index o bezeichnet werden möge, befindet sich im Zentrum einer sehr großen Kugel vom Radius R, die mit einer großen Zahl N gleichartiger verbreiternder Atome (oder Moleküle) gleichmäßig erfüllt ist, welche mit Indizes von 1 bis N bezeichnet sind. Das emittierende Atom braucht nicht von derselben Art wie die verbreiternden Atome zu sein, die letzteren sollen aber unter sich gleichartig sein. Jedes verbreiternde Atom erzeugt im Zentrum der Kugel ein elektrisches Feld $\mathfrak{F}_n$, das die Komponenten $X_n Y_n Z_n$ in einem festen Achsensystem haben möge. Die Vektorsumme aller Einzelfelder

$$\mathfrak{F}_0 = \sum_1^N \mathfrak{F}_n,$$

mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} X_0 &= \sum_1^N X_n, \\ Y_0 &= \sum_1^N Y_n, \\ Z_0 &= \sum_1^N Z_n, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

stellt das zu jeder Zeit am Ort des emittierenden Atoms herrschende Feld dar, und unsere Aufgabe besteht darin, die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Skalarwertes F_0 der Feldstärke $\mathfrak{F}_0$ als Funktion von F_0 zu berechnen, die wir mit

$$W(F_0)\,dF_0$$

bezeichnen wollen. Zu diesem Zwecke suchen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit

$$W(X_0 Y_0 Z_0)\,dX_0\,dY_0\,dZ_0,$$

daß gleichzeitig

$$\left.\begin{aligned} X_0 &\text{ zwischen } X_0 \text{ und } X_0 + dX_0, \\ Y_0 &\quad\,\, " \quad\,\, Y_0 \,\, " \,\, Y_0 + dY_0, \\ Z_0 &\quad\,\, " \quad\,\, Z_0 \,\, " \,\, Z_0 + dZ_0 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

liegen. Es ist dann bekanntlich

$$W(F_0) = 4\pi F^2 W(X_0 Y_0 Z_0). \quad (101)$$

Die Größen $X_0 Y_0 Z_0$ sind nach (1) durch Angabe von insgesamt $N\nu$ Parameter bestimmt, indem jedes $(X_n Y_n Z_n)$ von ν die Lage und Orientierung des $n$ten Atoms bestimmenden Koordinaten abhängt, die wir mit $x_{1n}, x_{2n} \ldots x_{\nu n}$ bezeichnen wollen. Als Koordinaten $x_{1n} \ldots x_{\nu n}$ können wir z. B. wählen, die Polarkoordinaten $r_n \vartheta_n \varphi_n$, welche die Lage des $n$ten Atoms in bezug auf ein festes Koordinatensystem angeben, in dessen Anfangspunkte sich das o te Atom befindet und zwei Winkelkoordinaten $\vartheta_n' \varphi_n'$, welche die Lage der Atomachse bestimmen. Zur Bestimmung von $(X_0 Y_0 Z_0)$ müssen wir die Werte von sämtlichen $N\nu$ Parameter kennen. Wir tragen diese Werte auf den Koordinatenachsen eines $N\nu$-dimensionalen Raumes auf, die Endpunkte bestimmen dann einen Systempunkt in diesem Raume. Die Gesamtheit aller möglichen Zustände unseres Systems füllen einen Teil des Raumes aus, den wir mit S bezeichnen wollen. Jeder Systempunkt bestimmt nach (1) eine Wertkombination $(X_0 Y_0 Z_0)$, die in gewissen Teilen von S die Gleichungen (2) befriedigen, diese Teile seien mit S' bezeichnet. Die Systempunkte sind in S nach gewissen von der Wahl der Parameter $x_{1n} \ldots x_{\nu n}$ abhängigen Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt, ihre Dichte sei σ, wo σ im allgemeinen eine Funktion der Koordinaten sein wird. Das Volumenelement des νN-dimensionalen Raumes sei $d\tau$. Wie in I gezeigt wurde, ist dann die Wahrscheinlichkeit $W(X_0 Y_0 Z_0)$, daß die Gleichungen (2) erfüllt sind, gleich dem Verhältnis zwischen den Anzahlen der Systempunkte in S' und S oder

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \left(\frac{\int_{S'} \sigma\, d\tau}{\int_S \sigma\, d\tau}\right), \quad (102)$$

eine Gleichung, die mit den Gleichungen (3) und (4) in I identisch ist. Die Auswertung des Integrals im Zähler geschah durch Multiplikation mit geeigneten Dirichletschen Faktoren, welche in S' gleich 1 und sonst überall in S gleich Null waren, dadurch konnte auch das Integral im Zähler über den ganzen Raum ausgedehnt werden und man gelangte zu der dortigen Gleichung (7), die wir in leicht verständlicher Vereinfachung schreiben wollen

[1]) J. Holtsmark, l. c.

$$W(X_0 Y_0 Z_0) = \frac{1}{8\pi^3} \cdot \int\int\int_{-\infty}^{\infty} d\xi\, d\eta\, d\zeta\, e^{-(\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0)} \cdot \frac{\int_S \sigma \cdot e^{i(\xi \Sigma X_n + \eta \Sigma Y_n + \zeta \Sigma Z_n)} d\tau}{\int_S \sigma\, d\tau} \qquad (7\,b)$$

ξ, η, ζ sind drei Hilfsparameter, die wir als Komponenten eines Vektors mit dem Absolutwert ϱ betrachten, und durch einen Breitenwinkel ϑ_ϱ und einen Längenwinkel φ_ϱ bestimmen wollen, welche die Richtung in bezug auf ein beliebiges Achsensystem festlegen, deren Polarachse zweckmäßig mit dem Vektor $\mathfrak{F}_0$ zusammenfallen kann. Dann ist:

$$\xi X_0 + \eta Y_0 + \zeta Z_0 = \varrho F_0 \cos\vartheta_\varrho\,,$$
$$d\xi\, d\eta\, d\zeta = \varrho^2 d\varrho \sin\vartheta_\varrho d\vartheta_\varrho d\varphi_\varrho\,.$$

Die zwei Integrationen über ϑ_ϱ und φ_ϱ können nach Einführung von (103) in (7b) sofort erledigt werden und wir erhalten mit Benutzung von (101)

$$W(F_0) = \frac{2F_0}{\pi} \int_0^\infty d\varrho \cdot \varrho \cdot \sin(F_0\varrho) \cdot \frac{L(\varrho)}{M(\varrho)}, \qquad (104)$$

wenn

$$L(\varrho) = \int_S d\tau \cdot \sigma \cdot e^{i\Sigma(\xi X_n + \eta Y_n + \zeta Z_n)}, \qquad (105)$$

$$M(\varrho) = \int_S \sigma\, d\tau. \qquad (106)$$

Der Winkel zwischen ϱ und $\mathfrak{F}_n$ sei δ_n, dann ist

$$\Sigma(\xi X_n + \eta Y_n + \zeta Z_n) = \varrho \Sigma F_n \cos\delta_n\,,$$

was in (105) eingeführt die Formel ergibt

$$L(\varrho) = \int_S d\tau \cdot \sigma \cdot e^{i\varrho\Sigma F_n \cos\delta_n}. \qquad (105\,a)$$

Unsere nächste Aufgabe ist dann, die Funktionen $L(\varrho)$ und $M(\varrho)$ zu berechnen.

§ 2. Die Funktionen $L(\varrho)$ und $M(\varrho)$ bei endlichem Durchmesser der verbreiternden Atome.

Die Integration von (105a) und (106) konnte in I. dadurch erleichtert werden, daß die rechten Seiten als Produkte von N identischen Integralen geschrieben wurden, von denen jedes sich auf ein Atom bezog. Das konnte deswegen geschehen, weil die Atome sämtlich voneinander unabhängig waren, die Bewegung des einen wurde nicht durch die Anwesenheit der übrigen in irgendwelcher Weise gestört. Wenn die Atome endliche Größen haben, so müssen wir mit in Rechnung ziehen, daß sie für einander undurchdringlich sind, d. h. ein Atom kann während der Integration an solche Stellen des Raumes nicht gelangen, die schon von anderen besetzt sind, und zwar kann der Mittelpunkt irgendeines Atoms niemals einen geringeren Abstand von irgendeinem anderen Atommittelpunkt haben als den Atomdurchmesser. Das Problem liegt etwa ähnlich wie bei der bekannten Ableitung des van der Waalsschen Gesetzes für nicht ideale Gase, wir werden auch ein damit analoges Verfahren benutzen. Fassen wir zunächst das Integral (105a) ins Auge, in welches wir die Abkürzung

$$\Xi_n = e^{i\varrho F_n \cos\delta_n} \qquad (108)$$

und

$$\prod_1^N{}^n \Xi_n = e^{i\varrho\Sigma F_n \cos\delta_n} \qquad (109)$$

einführen wollen, und somit

$$L(\varrho) = \int_S d\tau \cdot \sigma \cdot \prod_1^N{}^n \Xi_n \qquad (105\,b)$$

geschrieben werden kann. Die Funktionen Ξ_n sind sämtlich mit der obigen Beschränkung voneinander unabhängig, ebenso kann das Element $\sigma d\tau$ in N Faktoren geteilt werden, die je einem Atome zugeordnet sind, d. h. es ist

$$\sigma d\tau = \prod_1^N{}^n \sigma_n d\tau_n. \qquad (109\,a)$$

Dadurch ist es möglich, die Integration in (105b) auf N Integrationen zu verteilen.

$$L(\varrho) = \int \Xi_1 \sigma_1 d\tau_1 \int \Xi_2 \sigma_2 d\tau_2 \ldots \int \Xi_N \sigma_N d\tau_N, \qquad (110)$$

das aber nicht als Produkt von N gleichartigen Integralen geschrieben werden darf, weil die Grenzen jedes Integrals von den Lagen der übrigen Atome, und also von den übrigen Parametern abhängig sind. Fangen wir also mit der Integration rechts an, so haben wir die Lagekoordinaten nur über diejenigen Teile ihres Variationsbereiches zu führen, die nicht schon von den anderen $(N-1)$ Atomen oder vom 0ten Atom besetzt sind. Dieses Integral wird daher eine Funktion von den Lagen der sämtlichen übrigen Koordinaten und müßte bei der nächsten Integration mit unter dem Integralzeichen einbezogen werden, in der Weise würden wir schon nach wenigen Integrationen zu sehr schwer übersehbaren Ausdrücken gelangen. Dem kann durch einen einfachen Kunstgriff entgangen werden, indem die Anfangslagen der Atome zweckmäßig gewählt werden, denn es muß für das Gesamtresultat belanglos sein, wie die Atome zu Beginn der Integration verteilt sind, weil $L(\varrho)$ unmöglich von der zufälligen anfänglichen Anordnung der Atome abhängen

kann. Wir wählen daher die Anfangslagen der Atome so, daß sie alle an einem beliebigen, aber für die Dauer der $N-1$ ersten Integrationen konstanten Ort im Raum vereinigt sind, etwa am Ort des Atoms 1, und gewinnen dadurch den Vorteil, daß wir bei den $N-1$ ersten Integrationen nur die Koordinaten dieser einen Stelle hereinbringen und die Integration in sehr übersichtlicher Weise geleitet werden kann. Die Atome seien also zu Anfang an der Stelle $\varrho_1, \vartheta_1, \varphi_1$ vereinigt, von dem wir sie einzeln ablösen und im ganzen übrigen Raum herumführen wollen. Wir wollen die Bezeichnungen einführen

$$\int_{S_n} \Xi_n \sigma_n d\tau_n = H$$

für das Integral über den ganzen Variationsbereich S_n, nur mit Ausnahme des vom emittierenden Atom eingenommenen Raumes, und

$$\int_{n\varepsilon} \Xi_n \sigma_n d\tau_n = H_n$$

für das Integral über den von den n-Atomen am Ort 1 eingenommenen Raum.

Die erste Integration über das Nte Atom in (110) ergibt mit diesen Bezeichnungen

$$H - H_{N-1}$$

und diese Größe enthält nur mehr als Parameter in H_{N-1} die Koordinaten des Atoms 1. Bei der nächsten Integration über das $(N-1)$te Atom ist $H - H_{N-1}$ eine Konstante, als Resultat der zwei Integrationen erhalten wir daher

$$(H - H_{N-1})(H - H_{N-2}).$$

In derselben Weise kann die Integration durchgeführt werden bis zum ersten Atom. Bei der letzten Integration aber müssen alle früheren Faktoren mit unter das Integralzeichen einbezogen werden, es wird daher

$$L(\varrho) = \int \sigma_1 d\tau_1 \Xi_1 \prod_1^{N-1 n} (H - H_n), \quad (113)$$

und dieses Integral ist über den ganzen Variationsbereich der Koordinaten mit Ausnahme des vom Atome o eingenommenen Raumes zu erstrecken.

Eine einfache Überlegung, die hier unterdrückt werden möge, ergibt in erster Annäherung für die Größen

$$H_n = n \Xi_1 4\pi s, \quad (114)$$

wo unter s das 8fache Volumen eines Atoms zu verstehen ist, in ganz analoger Weise wie bei der bekannten Ableitung des van der Waalsschen Gesetzes. (Der Faktor 4π kommt bei der Integration über ϑ' und φ'.) Ξ_1 ist der Wert von Ξ am 5-dimensionalen Ort des ersten Atoms. Diese Formel kann nur so lange verwendet werden als

$$ns \ll V, \quad (115)$$

d. h. das Volumen der Atome sehr klein gegenüber dem Gesamtvolumen ist, auch dann ist sie nur in einigem Abstand vom Zentralatom gültig. Wenn wir sie über den ganzen Raum extrapolieren, so werden die großen Feldstärken, die bei großer Annäherung an das Zentralatom auftreten, zu stark berücksichtigt. Da aber diese großen Feldstärken relativ selten sind, so tragen sie nur wenig zur Verbreiterung bei, wir dürfen aber erwarten, daß der Abfall der Wahrscheinlichkeit für unendlich große Feldstärken zu langsam ausfällt, während das Maximum der Wahrscheinlichkeit nur sehr wenig gefälscht wird. Die Gleichung (114) etwa auf Flüssigkeiten anzuwenden, hätte natürlich keinen Sinn, weil die Atome hier allzu dicht gelagert sind, ganz abgesehen davon, daß in diesem Falle auch genauere Ansätze über die Einzelfelder nötig wären.

Nach Gleichung (111) haben die Größen H die Bedeutung

$$\int_{S_n} \Xi_n \sigma_n d\tau_n = H. \quad (111)$$

Diese Gleichung entpricht genau der Gl. (26) in I, indem

$$H = 4\pi V J^{1}). \quad (116)$$

Gleichung (113) wird daher mit Benutzung von (114) und (116)

$$L(\varrho) = (4\pi V J)^{N-1} \int_{S_n} \Xi_1 \sigma_1 d\tau_1 \prod_1^{N-1 n} \left(1 - n \cdot \frac{s\Xi}{VJ}\right). \quad (117)$$

Die Berechnung von $M(\varrho)$ kann jetzt in ganz analoger Weise geschehen. Nach (106) ist

$$M(\varrho) = \int_S \sigma d\tau. \quad (106)$$

Es ist nach (109a)

$$\sigma d\tau = \prod_1^{N n} \sigma_n d\tau_n \quad (109a)$$

und also

$$M(\varrho) = \int \sigma_1 d\tau_1 \int \sigma_2 d\tau_2 \ldots \int \sigma_N d\tau_N. \quad (118)$$

Die erste Integration über das Nte Atom ergibt

$$4\pi (V - (N-1)s).$$

Die zweite Integration liefert den Beitrag

$$4\pi (V - (N-2)s)$$

usw. bis zur letzten Integration, die den Faktor V liefert, so daß wir erhalten

$$M(\varrho) = (4\pi V)^N \prod_1^{N-1 n} \left(1 - \frac{ns}{V}\right). \quad (119)$$

1) Die Bedeutung von V ist in I um einen Faktor 4π von der hier benutzten verschieden, vgl. dazu Gl. (27). I

Die Gleichungen (117) und (119) ergeben durch Division

$$\frac{L(\varrho)}{M(\varrho)} = \frac{1}{4\pi V} \cdot J^{N-1} \frac{\int_{S_n} \Xi_1 \sigma_1 d\tau_1 \prod_1^{N-1} \left(1 - n\frac{s\Xi}{VJ}\right)}{\prod_1^{N-1}\left(1 - n\frac{s}{V}\right)} = J^{N-1} K(\varrho), \quad (120)$$

wo

$$K(\varrho) = \frac{1}{S_n} \int_{S_n} \Xi_1 \sigma_1 d\tau_1 \prod_1^{N-1} \frac{\left(1 - n\frac{s\Xi_1}{VJ}\right)}{\left(1 - n\frac{s}{V}\right)} \quad (121)$$

ist.

Wir wollen die Produktenreihe zu einer Exponentialfunktion zusammenfassen, was mit völlig genügender Genauigkeit geschehen darf, solange wir an der Voraussetzung festhalten

$$ns \ll V. \quad (115a)$$

Es sei allgemein ε eine kleine Größe und $N\varepsilon \ll 1$, dann ist angenähert

$$\log \prod_1^{N-1} (1 - n\varepsilon) = -\sum_1^{N-1} n\varepsilon = -\frac{N^2}{2}\varepsilon,$$

$$\prod_1^{N-1} (1 - n\varepsilon) = e^{-\frac{N^2}{2}\varepsilon},$$

bei großem N und analog

$$K(\varrho) = \frac{1}{S_n} \int_{S_n} \Xi_1 d\tau_1 e^{-\frac{N^2 s}{2}\frac{\Xi_1}{V} + \frac{N^2 s}{2V}}. \quad (122)$$

Im Exponenten dürfen wir nach I (Gl. 33a usw.) $J = 1$ schreiben. Wir wollen die Abkürzung

$$\frac{N^2}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{V} = \frac{N}{2} \cdot \frac{Ns}{V} = \alpha \quad (123)$$

einführen, dann ist

$$\frac{2\alpha}{N} = \frac{Ns}{V}, \quad (123a)$$

gleich der 8fachen relativen Raumausfüllung der Atome, die mit der van der Waalsschen Konstanten b in einfacher Weise zusammenhängt, und

$$K(\varrho) = \frac{1}{S_n} e^{\alpha} \int \Xi_1 \sigma_1 d\tau_1 e^{-\alpha\Xi_1}. \quad (124)$$

§ 3. Berechnung von $K(\varrho)$.

Die Funktion $e^{-\alpha} K(\varrho)$ stellt nach (124) den Mittelwert der Funktion

$$\Xi_1 e^{-\alpha\Xi_1}$$

über den ganzen Variationsbereich ihrer Parameter dar.

Es war bis jetzt zweckmäßig, als Parameter die Lagekoordinaten der N Atommittelpunkte und die Richtungskoordinaten der Atomachsen zu wählen. Wir wollen bei der Auswertung von (124) anders verfahren, indem wir als Parameter nur die drei Größen verwenden, die zur Bestimmung von Ξ_1 genügen. Es ist dies angängig, weil das gesamte Volumen bei der Integration zur Verfügung steht. Das sind

r_1 der Radiusvektor zum Mittelpunkt des Atoms 1,
δ der Winkel zwischen F_1 und ϱ,
γ „ „ „ r „ Atomachse,

die sämtlich als unabhängige Koordinaten dienen können. Damit wird

$$\sigma_1 d\tau_1 = r^2 dr \sin\delta d\delta \sin\gamma d\gamma, \quad (125)$$

$$S_n = \frac{R^3}{3} \cdot 4. \quad (126)$$

Nach (108) ist

$$\Xi_1 = e^{i\varrho F_1 \cos\delta}. \quad (108)$$

Wir können hier F_1 durch r, γ und die elektrischen Konstanten des Atoms ausdrücken, wollen uns aber auf den Fall von Dipolen beschränken, weil die Integration dann in geschlossener Form durchgeführt werden kann. Es genügt für die Bestimmung der Größenordnung unserer Korrektion völlig, diesen Fall zu betrachten, wie sich aus dem Resultat ergeben wird. Für Dipole ist

$$F_1 = \frac{m}{r^3} w,$$

mit

$$w = \sqrt{1 + 3\cos^2\gamma},$$

wo m das Moment des Dipols bedeutet und w also eine reine Funktion von γ ist.

Wir schreiben zur Abkürzung

$$z = \varrho F_1 = \varrho \frac{m}{r^3} w, \quad (128)$$

die Gleichung (124) nimmt dann mit Benutzung von (125), (126) und (128) die Form an

$$K(\varrho) = e^{\alpha} \cdot \frac{3}{4R^3} \int_0^R \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} e^{iz\cos\delta} e^{-\alpha e^{iz\cos\delta}} r^2 dr \cdot \sin\delta d\delta \sin\gamma d\gamma. \quad (129)$$

Aus den auf S. 76 angegebenen Gründen begehen wir keinen merkbaren Fehler, wenn wir die untere Grenze im Integral über r gleich Null setzen, weil unsere ganze Rechnung auf die Voraussetzung mittlerer Atomdichten beruht.

Um die Formeln nicht unnütz zu komplizieren, haben wir daher diese Vereinfachung gemacht. (Vgl. auch Anm. S. 79.)

Wir führen zunächst die Integration über δ aus und erhalten unmittelbar

$$K(\varrho) = e^{\alpha} \cdot \frac{3}{2R^3} \int_0^{\pi} \sin\gamma\, d\gamma \int_0^{R} r^2 dr \frac{1}{\alpha z} e^{-\alpha\cos z} \cdot \sin(\alpha \sin z). \quad (130)$$

Anstatt $\sin(\alpha \sin z)$ wollen wir die Exponentialfunktion schreiben und nachher den imaginären Teil nehmen

$$K(\varrho) = \frac{e^{\alpha}}{\alpha} \cdot \frac{3}{2R^3} \Im \int_0^{\pi} \sin\gamma\, d\gamma \int_0^{R} r^2 dr \cdot \frac{1}{z} e^{-\alpha(\cos z - i \sin z)}. \quad (131)$$

Die Integration über r kann sehr einfach in der folgenden Weise geschehen. Wir schreiben zur Abkürzung

$$u = \cos z - i \sin z = e^{-iz}. \quad (132)$$

z ist dann der Arcus von u. Während der Integration soll z von dem kleinen Wert

$$z_1 = \frac{\varrho m w}{R^3} \quad (133)$$

bis zu $z = \infty$ gehen.

Aus (128) folgt

$$3r^2 dr = -\varrho m w z^{-2} dz, \quad (134)$$

so daß (131) mit Benutzung von (133) und (133a) die Form annimmt

$$K(\varrho) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{\alpha}}{\alpha} \int_0^{\pi} d\gamma \sin\gamma \cdot z_1 \Im \int_{z_1}^{\infty} dz \cdot z^{-3} e^{-\alpha u}. \quad (135)$$

Wir betrachten zunächst das Integral über z

$$P_1 = \frac{e^{\alpha}}{\alpha} \cdot z_1 \Im \int_{z_1}^{\infty} dz \cdot z^{-3} e^{-\alpha e^{-iz}}. \quad (136)$$

Diese Integration kann in sehr einfacher Weise in der komplexen Ebene ausgeführt werden, wenn wir uns z ins Komplexe fortgesetzt denken, mithin $z = x + iy$ setzen. Anstatt die Integration längs der reellen Achse von dem kleinen Wert $z = z_1$ bis zu $z = \infty$ zu leiten, wollen wir z auf einem kleinen Viertelkreis um den Nullpunkt von $z = z_1$ bis $z = -iz_1$ und weiter längs der negativen imaginären Achse bis $z = -iY$ gehen lassen. Von $z = -iY$ wollen wir z längs einer Geraden CD

$$z = -iY + x \quad (C)$$

bis zu einem Punkte $z = -iY + z_2$ führen, und dann längs einer Geraden D

$$z = -iy + z_2 \quad (D)$$

zur reellen Achse zurückkehren.

Da der Integrand in dem dadurch eingeschlossenen Gebiet keine singuläre Stellen

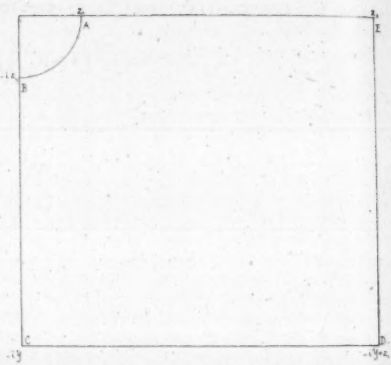


Fig. 1.

hat, so sind die Werte des Integrals längs der beiden Wege identisch.

Von diesen Integralen ist das Integral längs BC rein reell und liefert daher keinen Beitrag zu (135). Das Integral längs CD verschwindet für $Y = \infty$ und das Integral längs DE verschwindet ebenfalls für $z_2 = \infty$. Es bleibt also nur das Integral längs AB zu berechnen. Wir setzen zu dem Zweck

$$z = z_1 e^{-i\varphi},$$
$$dz = -z_1 i e^{-i\varphi} d\varphi$$

in (136) und integrieren über φ von 0 bis $\pi/2$. Es ist

$$P_1 = \frac{z_1 e^{\alpha}}{\alpha} \int_{AB} dz \cdot z^{-3} e^{-\alpha u} \text{ mit } \begin{array}{l} u = e^{-iz} \\ \varphi \text{ von 0 bis } \pi/2 \end{array}. \quad (137)$$

Da sowohl z_1 wie αz_1 klein gegen 1 sind, so wollen wir die Näherungen verwenden

$$u = 1 - i z_1 e^{-i\varphi},$$
$$e^{\alpha} \cdot e^{-\alpha u} = e^{i\alpha z_1 e^{-i\varphi}} = 1 + i a z_1 e^{-i\varphi} - \frac{\alpha^2 z_1^2}{2} e^{-2i\varphi} - i \frac{\alpha^3 z_1^3}{6} e^{-3i\varphi} \ldots$$

Dann läßt sich P_1 direkt berechnen, man erhält

$$P_1 = 1 + \frac{\pi}{4} \alpha z_1 + \frac{\alpha^2 z_1^2}{6} + \ldots \quad (138)$$

Wir erhalten daher

$$K(\varrho) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} d\gamma \sin\gamma \left(1 + \frac{\pi}{4} \alpha z_1 + \frac{\alpha^2 z_1^2}{6} + \ldots\right). \quad (139)$$

Hier ist definitionsgemäß nach (123) und (133)

$$\alpha = \frac{N^2 \cdot s}{2V} \text{ und } z_1 = \frac{\varrho m w}{R^3}.$$

Nennen wir $Ns/2V = b$ (140)

und $N/V = n$, (141)

so ist $az_1 = \frac{4\pi}{3} bnm\varrho w$. (142)

Nach (127) ist $w = \sqrt{1 + 3\cos^2\gamma}$. (127)

Beschränken wir uns auf das lineare Glied in der Reihe in (139), was bei der Kleinheit von b vollkommen ausreicht, so erhalten wir

$$K(\varrho) = 1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot bnm\varrho \int_{-1}^{+1} \sqrt{1 + 3x^2}\, dx. \quad (143)$$

oder

$$K(\varrho) = 1 + 4{,}54\, bnm\varrho.$$

Diese Berechnung gelingt nur für den Fall der Dipole, weil sonst gebrochene Exponenten von z im Integranden vorkommen, und das Integral sich nicht auf das Integral längs dem Viertelkreis beschränkt[1]).

§ 5. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion $W(F)\,dF$.

Wir kehren zurück zu den Gleichungen (104) und (120)

$$W(F_0) = \frac{2F_0}{\pi} \int_0^\infty d\varrho \cdot \varrho \sin(F_0\varrho) \frac{L(\varrho)}{M(\varrho)}, \quad (104)$$

$$\frac{L(\varrho)}{M(\varrho)} = \lim_{N=\infty} J^{N-1} K(\varrho). \quad (120)$$

Die Größe $\lim_{N=\infty} J^{N-1}$ ist dieselbe, die wir früher berechnet haben und in I mit J^N bezeichnet wurde. Es ist

$$\lim_{N=\infty} J^{N-1} = \begin{cases} e^{-4{,}21\, u\varrho^{3/2}} & \text{Ionen}, \quad (39) \\ e^{-4{,}54\, um\varrho} & \text{Dipole}, \quad (56) \\ e^{-4{,}87\, uA^{2/3}\varrho^{3/3}} & \text{Quadrupole}. \quad (62) \end{cases}$$

1) Wir haben stillschweigend $z_2 = \infty$ gesetzt, obwohl dies nicht streng richtig sein kann, weil die Berechnung des Integrals für endliche große Werte von z_2 auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. Die Annahme $z_2 = \infty$ bedeutet physikalisch, daß die verbreiternden Atome bis zu einem unendlich kleinen Abstand vom emittierenden Atom gelangen können, also scheinbar gerade das Entgegengesetzte von dem, was wir als Ziel der Rechnung gesteckt hatten. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der großen Feldstärken zu hoch ausfallen. In Wirklichkeit ist aber dieser Einfluß außerordentlich klein, wie von Gans gezeigt wurde, man vergleiche hierzu weiter unter § 5. Wir dürfen also erwarten, daß die kleinen und mittleren Feldstärken durch die Vereinfachung $z_2 = \infty$ nicht beeinflußt werden, dagegen wird der Abfall der Wahrscheinlichkeit für unendlich große Feldstärken zu klein.

Um diesen letzteren richtig zu finden, müßte man die Endlichkeit von z_2 berücksichtigen, es dürfte sich dann eine Gaußsche Funktion herausstellen, ähnlich wie von Gans für den Spezialfall unendlich kleiner verbreiternder Atome gezeigt wurde. In den praktisch vorkommenden Fällen ist der Einfluß bedeutungslos.

Um ganz genau zu gehen, müssen wir aber bei der Ableitung von J^{N-1} berücksichtigen, daß das emittierende Atom ein gewisses Volumen hat. Die zur Bildung von I^{N-1} verwendeten Integrale sind demnach nicht von O bis R, sondern von einer bestimmten kleinen Größe, welche wir in Ermangelung von bestimmten Vorstellungen gleich dem Mittel aus dem gaskinetischen Durchmesser des emittierenden und eines verbreiternden Atoms setzen wollen, zu erstrecken. Die Bestimmung von I^{N-1} unter dieser Voraussetzung ist von Gans ausführlich erörtert, so daß wir uns auf seine Angaben beziehen können. Um Verwechslungen mit den hier benutzten Bezeichnungen zu vermeiden, wollen wir einige Größen anders bezeichnen als bei Gans. Es sei d das obenerwähnte Mittel der beiden Atomdurchmesser und

$$a = 4\pi n d^3, \quad z = \frac{K_p \cdot \varrho}{d^p},$$

wo für Ionen: $p = 2$, $K_2 = \varepsilon$,
„ „ Dipole: $p = 3$, $K_3 = m$,
„ „ Quadrupole: $p = 4$, $K_4 = A$.

Vgl. Gans, l. c., Gleichungen (12), (15), (16), dann ist

$$J^{N-1} = e^{-\alpha G_p(z)}, \quad (145)$$

wo $G_p(z)$ eine Funktion von (z) allein ist, die für $a \ll 1$ in erster Näherung unsere Gleichungen (39), (56) und (62) liefert.

In zweiter Näherung tritt für Dipole an Stelle der Gleichung (56) die folgende

$$J^{N-1} = e^{-4{,}54\, mu\varrho\, e^{\alpha/3}}. \quad (146)$$

Es kommt also ein von ϱ unabhängiger (aber von dem Durchmesser abhängiger) konstanter Faktor hinzu, ähnliches gilt auch bei Ionen und Quadrupolen.

Für $K(\varrho)$ verwenden wir den Wert (144) und erhalten

$$W(F_0) = e^{\alpha/3} \frac{2F_0}{\pi} \int_0^\infty d\varrho \cdot \varrho \cdot \sin(F_0\varrho) e^{-4{,}54\, mu\varrho} \cdot (1 + 4{,}54\, bnm\varrho). \quad (147)$$

Die Gleichung (147) läßt sich in geschlossener Form integrieren in ganz analoger Weise wie in I, indem für $\sin(F_0\varrho)$ die Exponentialfunktion geschrieben und nachher der imaginäre Teil genommen wird. Eine einfache Rechnung ergibt dann

$$W(F_0) = \frac{4}{\pi} \frac{F_0^2 F'}{(F'^2 + F_0^2)^2} \cdot e^{\alpha/3} \cdot \left\{1 + b \cdot \frac{3F'^2 - F_0^2}{F'^2 + F_0^2}\right\}, \quad (148)$$

wo $F' = 4{,}54\, nm$ ist.

Der erste Faktor rechts ist gleich der Wahrscheinlichkeitsfunktion ohne Berücksichtigung

der Atomdurchmesser, während die zwei letzten Faktoren die Größe der Korrektion angeben. Von diesen ist der erstere, $e^{\alpha/3}$, schon von Gans angegeben, während der letztere Faktor die hier berechnete Korrektion darstellt. Nur dieser hat auf die Verbreiterung Einfluß, weil er von der Feldstärke abhängig ist und eine Verschiebung des Maximums in der Wahrscheinlichkeitskurve bewirkt, während $e^{\alpha/3}$ als Konstante nur einer Multiplikation aller Ordinaten mit einem konstanten Faktor gleich kommt. Wir wollen in (148) das Verhältnis der Feldstärke zur Normalfeldstärke F' oder

$$\eta = \frac{F_0}{F'} \qquad (149)$$

einführen. Dann wird

$$W(\eta) = \frac{4}{\pi}\,\frac{\eta^2}{(\eta^2+1)^2}\,e^{\alpha/3}\left\{1 + b\,\frac{3-\eta^2}{1+\eta^2}\right\}, \qquad (150)$$

welche Gleichung unser Resultat in einer übersichtlichen Form darstellt[1, 2]).

Das Maximum von W liegt in der unkorrigierten Kurve bei $\eta = 1$. Wir wollen noch die Verschiebung des Maximums durch die Korrektion feststellen. Die Differentiation nach η ergibt, daß das Maximum der Wahrscheinlichkeit bei

$$\eta = 1 - b \qquad (150)$$

liegt, wenn höhere Potenzen von b vernachlässigt werden. Es wird also nach kleineren Feldstärken hin verschoben, was zu erwarten war. Um denselben prozentuellen Betrag wird auch die Breite der Linie geändert. In der folgenden Tabelle sind einige Werte von b bei Atmosphärendruck angegeben, die mit Hilfe der Zusammenstellung von Debye[3]) berechnet wurden. Die Korrektion beträgt bei einer Atmosphäre durchweg weniger als 1 Proz. und wird erst bei vielen Atmosphären meßbar.

Gas	b (bei 1 Atm., 0° C.)
He	0,00083
A	0,00144
Kr	0,00176
X	0,00230
H_2	0,00074
N_2	0,00174
O_2	0,00138
Cl_2	0,00204

1) P. Debye, l. c.

2) Die Gleichungen (39), (56), (62) und auch (146) dürfen nur für kleine und mittlere Werte von F_0 verwendet werden, nicht aber für $F_0 = \infty$. Wie Debye bemerkt hat, ist der Abfall von $W(F_0)$ für $F_0 = \infty$ zu schwach, so daß der Mittelwert von F_0 unendlich wird. Für sehr große F_0 gilt daher auch die Gleichung (150) nicht, sondern es kommt dafür die von Gans angegebene Gaußsche Wahrscheinlichkeitsfunktion, woraus auch ein endlicher Mittelwert von F_0 folgt.

3) P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 182. 1920.

§ 6. Die Anwendung der Theorie auf Wasserstoff.

Bereits bei Gelegenheit der ersten Mitteilung konnte gezeigt werden, daß die Theorie zu quantitativ befriedigenden Verbreiterungen führen kann, die Berechnungen waren aber zum Teil mit der fehlerhaften Formel für die Normalfeldstärke der Quadrupole ausgeführt. So wurden die Halbwertsbreiten der Wasserstofflinien unter Zugrundelegung der Bohr-Debyeschen Wasserstoffmoleküle bei verschiedenen Drucken berechnet und eine recht gute Übereinstimmung mit Messungen von Michelson gefunden. Diese Rechnung ist nunmehr in zweierlei Hinsicht zu korrigieren, erstens wegen der falschen numerischen Konstante[1]), die eine etwa 3 mal so große Normalfeldstärke gegeben hat, wie mit der richtigen Konstante, und zweitens weil das Bohr-Debyesche Wasserstoffmolekül kaum mehr als richtig anzusehen ist. Der Wert der Quadrupolkonstante A ist bei diesem Modell

$$2{,}0 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{g^{1/2}cm^{1/2}sec^{-1}} \text{ (E.S.E).}$$

Später hat Debye[2]) aus den van der Waalsschen Kohäsionskräften einen größeren Wert dieser Konstante abgeleitet, nämlich $A = 3{,}2 \cdot 10^{-26}$ und aus der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung einen noch größeren Wert, nämlich $5{,}6 \cdot 10^{-26}$. Der früher benutzte Wert $2{,}0 \cdot 10^{-26}$ ist demnach zu niedrig, wir müssen ihn wahrscheinlich auf das Doppelte oder noch etwas mehr erhöhen. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Halbwertsbreiten, die mit dem Mittel der beiden Debyeschen Werte von A, d. h. $4{,}4 \cdot 10^{-26}$, berechnet wird, für Wasserstoff.

In der ersten Kolonne stehen die Drucke in Zentimeter, in der zweiten die von Michelson beobachteten Halbwertsbreiten in Å.-E., und in der dritten sind endlich die berechneten Werte angegeben. Es ist mit

$$A = 4{,}4 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{g^{1/2}cm^{1/2}sec^{-1}},$$
$$n = 27{,}7 \cdot 10^{18}\,\mathrm{cm^{-3}} \text{ bei } 760\,\mathrm{mm} \text{ und } 0^\circ\,\mathrm{C.}$$

und einem Starkeffekt = 1 Å.-E. für 15 E.S.E. gerechnet worden. Die Temperatur ist zu 293° abs. angenommen.

Da die Dopplereffektverbreiterung sich zu der elektrischen Verbreiterung addiert, so müssen wir dies auch tun. Die unter „Berechnet" aufgeführten Werte sind daher schon um die Dopplereffektbreite (0,048 Å.-E.) erhöht.

1) Die Gleichung 100,3 in I muß lauten

$$2\nu_k = 5{,}52\,c\,n^{1/3}\,A.$$

2) P. Debye, diese Zeitschr. **21**, 178, 1920.

Halbwertsbreiten von H_α in Å.-E.

Druck in cm	Breite nach Michelson in Å.-E.	Berechnete Breite
20	0,2	0,154
9	0,128	0,087
7,1	0,116	0,076
4,7	0,095	0,062
2,3	0,071	0,056
1,3	0,056	0,051
0,9	0,053	0,050
0,5	0,050	0,049
0,3	0,048	0,048

Die Zahlen stimmen jetzt besser überein als früher. Michelson gibt selbst an, daß die Breiten bei großen Drucken zu klein ausfallen wegen einer anomalen Intensitätsverteilung in der Linie. Über diesen Punkt s. I. Die Hauptsache scheint mir zu sein, daß man durchaus zur richtigen Größenordnung der Linienbreiten gelangt. Andererseits gibt uns die gute Übereinstimmung auch einen Beweis, daß eine Verbreiterung durch Ionenfelder neben der Quadrupolverbreiterung in diesen Versuchen nicht erheblich war, im Gegensatz zu den Lichtbogenversuchen, wo die Ionenfelder die größte Wirkung zeigen[1]).

In Anbetracht dieser überraschend guten Übereinstimmung wäre es von größtem Interesse, neue Messungen an den Wasserstofflinien, besonders an den höheren Seriengliedern zu machen. Als sekundäre Effekte kommen besonders Ionenfelder in Betracht, aber auch Absorption in dicken leuchtenden Schichten müßte gleichzeitig untersucht und deren Einfluß berücksichtigt werden. Ferner wäre es noch möglich, daß bis jetzt unbekannte Ursachen zur Verbreiterung beitragen, wie Störungen durch die rasch wechselnden Felder der vorbeifliegenden Atome und auch Störungen, die in inhomogenen Feldern sicher auftreten würden, aber bis jetzt nicht erforscht sind. Es ist gewiß nicht zulässig, den Starkeffekt für homogene Felder auch dann zu benutzen, wenn der Abstand des verbreiternden Atoms vom emittierenden nicht sehr groß gegen den Atomdurchmesser ist, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß dann eine wesentlich verschiedene elektrische Aufspaltung auftritt.

Eine solche Untersuchung war hier schon lange geplant, mußte aber aus äußeren Gründen verschoben werden. Es ist nunmehr die Absicht, dieses Problem in Angriff zu nehmen.

§ 7. Die Verbreiterung im Lichtbogen.

Über die Verbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien im Lichtbogen sind außerordentlich viele Untersuchungen gemacht worden, nur ganz wenige können aber für unsere Zwecke herangezogen werden, weil der Starkeffekt der betreffenden Linien nur selten bekannt war. Eingehende Versuche wurden von Ritter[1]) zur qualitativen Prüfung der Starkschen Annahme der elektrischen Verbreiterung angestellt. Zahlreiche Serienlinien der Elemente *Zn*, *Hg*, *Li* und *Ca* ergaben vollständige qualitative Übereinstimmung zwischen Starkeffekt und Verbreiterung bzw. Verschiebung. Die genaue Theorie lag damals noch nicht vor, wir werden daher im Folgenden untersuchen, was die Anwendung der Theorie auf die Ritterschen Messungen ergibt.

Die Verhältnisse im Lichtbogen sind insofern wesentlich komplizierter wie im Geißlerrohr, als wir die Ionenfelder nicht vernachlässigen dürfen, auch ist es nicht ausgeschlossen, daß Dipole in merkbarer Menge vorhanden sind, z. B. von der Kohlensäure. Die Konzentration der Ionen läßt sich aber nur ganz roh und mit einer für unsere Zwecke kaum genügenden Genauigkeit abschätzen.

Die in I gegebenen Formeln für die Halbwertsbreite waren unter der Annahme abgeleitet, daß die Linie im elektrischen Feld zu einem annähernd gleichmäßigen Band ausgezogen wurde, wie dies bei den Balmerlinien des Wasserstoffs in der Tat der Fall ist. Wenn der Starkeffekt nicht so symmetrisch ist, muß man in jedem Fall untersuchen, wie die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie ausfällt. Besonders interessant ist der Fall, daß die Linie durch das elektrische Feld nur seitlich verschoben wird, ohne Aufspaltung. In diesem Falle geben die rechten Hälften (bzw. linken Hälften) der $W(F)$-Kurve unmittelbar die Intensitätsverteilung in der molekularelektrisch verschobenen Linie. Bei einer Normalfeldstärke F_n im Gas erhält man die folgenden Verschiebungen des Maximums:

$$\Delta\nu = 1{,}5\,\gamma F_n \text{ (Ionen)},$$
$$\Delta\nu = 1{,}0\,\gamma F_n \text{ (Dipole)},$$
$$\Delta\nu = 0{,}65\,\gamma F_n \text{ (Quadrupole)},$$

wo γ die Verschiebung der Linie bei der Feldstärke 1 bedeutet. Außerdem werden die Linien unsymmetrisch, wie es die Figur zeigt.

Linien die sich in dieser Weise verhalten, sind z. B. die Heliumlinien λ 5015,7, λ 3187,8, λ 2945,2, λ 4713,3, λ 3447,7, λ 5047,8, λ 4169,1[2]).

Man sollte also erwarten, ein Bild von dem molekularen Feld in einem Gas zu erhalten, wenn man die Verschiebung und Intensitätsverteilung dieser Linien untersucht.

1) In I war übersehen worden, daß die Michelsonschen Zahlen halbe Halbwertsbreiten darstellen. Infolgedessen sind die dort berechneten Breiten mit 2 zu dividieren.

1) M. Ritter, Ann. d. Phys. **59**, 170, 1919.

2) T. Takamine u. N. Kokubu, Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. **3**, 275, 1919.

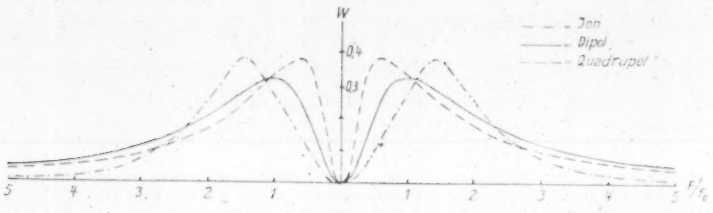


Fig. 2.

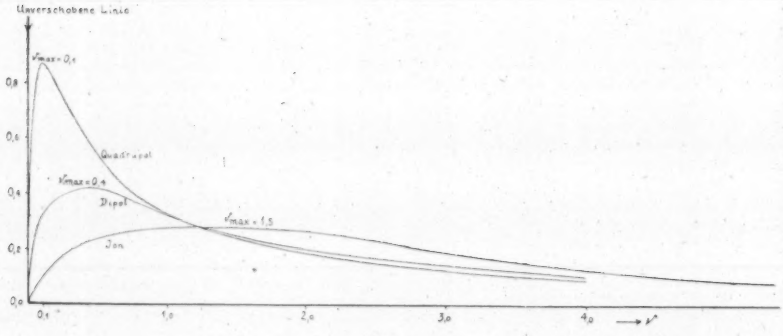


Fig. 3.

Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei vielen Metallinien[1]).

Herr Professor Debye machte mich freundlichst auf die Möglichkeit einer einseitigen mit dem Quadrat der Feldstärke proportionalen Starkverschiebung aufmerksam. Ich habe in der Literatur nur wenige Anzeichen dafür finden können, allerdings scheinen nach Takamine[2]) einige der Nichtserienlinien des Wasserstoffs einem ähnlichen Gesetz zu gehorchen. Die Intensitätsverteilung in der nach einem solchen Gesetze verbreiterten Linie wurde berechnet (siehe Fig. 3).

In den Arbeiten von Swaim[3]) wurden für eine Druckerhöhung von 0 auf 1 Atmosphäre Verschiebungen der Zinklinien beobachtet, die nach Ritter einem Starkeffekt von 2080 Volt/cm oder 7,0 E.S.E. entsprechen würden. Die Normalfeldstärke im Gas muß daher

$$7{,}0/0{,}65 = 10{,}8 \text{ E.S.E.},$$

unter der Annahme von Quadrupolen gewesen sein (s. I, S. 615, Gleichung (99)) bzw.

$$7{,}0/1{,}50 = 4{,}7 \text{ E.S.E.},$$

unter der Annahme von Ionen.

1) T. Takamine, Astrophys. Journ. **50**, 1, 1919.
2) T. Takamine u. N. Kokubu, Mem. Coll. Sc. Kyoto **3**, 217, 1919.
3) V. R. Swaim, Astrophys. Journ. **40**, 137, 1917.

Andererseits berechnet sich die Normalfeldstärke in einem Quadrupolgas bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 4000° zu

$$F_{n\,\text{ber.}} = 8{,}245 \cdot n^{1/3} \quad A = 19{,}1 \cdot 10^{24} \cdot A.$$

A wäre nach Debye[1]) für Luft (aus den sehr nahe beieinander liegenden Momenten für O_2 und N_2 berechnet) gleich $13{,}0 \cdot 10^{-26}$, und die Normalfeldstärke im Gas wäre

$$F_{n\,\text{ber.}} = 19{,}1 \cdot 10^{24} \cdot 13{,}0 \cdot 10^{-26} = 2{,}5 \text{ E.S.E.},$$

also etwa 4 mal kleiner als der beobachtete Wert. Der größte Teil der Verbreiterung wird daher andere Ursachen gehabt haben, und am nächsten liegt es dann, an die Ionenfelder zu denken. Die Ionendichte ist in verschiedenen Lichtbögen wahrscheinlich sehr verschieden, so daß es kaum lohnt, darüber Berechnungen zu versuchen.

Daß die Normalfeldstärke in einem Lichtbogen sehr verschieden sein kann, geht auch aus einem Vergleich der obigen Betrachtungen mit einer Beobachtung von Stark[2]) über die Verbreiterung der Lithiumlinien hervor, die ich schon früher (I, S. 615, § 20) berechnet habe. Stark findet eine Breite der Lithiumlinie λ 4602 im Lichtbogen, die einer Normalfeldstärke im

1) P. Debye, l. c.
2) J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome, Tafel IV, Fig. 2.

Gas von 212 E.S.E. (bei Annahme von Ionen) entsprechen würde, also das 380fache von der in derselben Weise aus der Verschiebung der Linie in den Swaimschen Versuchen berechneten Normalfeldstärke 5,6 E.S.E. Ob man auch wirklich Grund hat, einen derartigen Unterschied anzunehmen, läßt sich nicht entscheiden, da genauere Angabe über Stromstärke usw. fehlen, ich möchte es aber für ganz gut möglich halten, daß man noch mit anderen verbreiternden Ursachen von zunächst unbekannter Natur rechnen muß. Schon aus diesen kleinen Beispielen erhält man einen guten Eindruck davon, daß bei Untersuchung der Druckverschiebung und Verbreiterung der Spektrallinien im Lichtbogen große Vorsicht geboten ist, es ist dies ein Punkt, der fast gar nicht beachtet wurde. Unübereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern dürfte öfters auf verschiedene Stromdichten und Ionendichten zurückzuführen sein. Jedenfalls darf man nicht ohne weiteres aus einer qualitativen Übereinstimmung zwischen Starkeffekt und Verbreiterung, bzw. Verschiebung, auch auf den ursächlichen Zusammenhang schließen, es bedarf dazu einer quantitativen Nachprüfung im Sinne dieser Theorie.

§ 8. Die Verbreiterung im Helium.

Messungen von Linienbreiten im leuchtenden Helium unter verschiedenen Drucken liegen vor von Ll. W. Taylor[1]. Wechselstrom von 60 Perioden wurde durch eine Kapillare von 1 mm Durchmesser geschickt. Die Länge der Kapillare ist nicht angegeben. Die Spannung betrug von 400 bis 1300 Volt, die Gesamtleistung im Rohr wurde möglichst konstant auf 9 Watt gehalten. Dabei wird angegeben, daß das Rohr „fast gefährlich heiß" wurde. Die Messung der Linienbreiten geschah nach der Methode der Sichtbarkeitskurven von Michelson und konnte für drei Linien durchgeführt werden, λ 6678 vom Typus $(1P)-(mD)$, λ 5876 vom Typus $(1p-md)$ und λ 5016 vom Typus $(1S-mP)$. Sämtliche Linien zeigten eine zunehmende Breite mit steigendem Druck, aber die Breite wächst langsamer als der Druck. Wenn die Verbreiterung eine reine Quadrupolverbreiterung wäre, so müßte die Breite schneller als der Druck wachsen unter sonst konstanten Bedingungen, und zwar proportional zur $^4/_3$. Potenz des Druckes. Nun bestehen bekanntlich recht starke prinzipielle Bedenken gegen die Messung von Linienbreiten im Emissionsspektrum überhaupt, weil die Störungen durch unerwünschte Effekte dort meist schwierig zu übersehen sind. Die Absorption von Licht, das vom hinteren Teil der Entladungsbahn in dem leuchtenden Gas kommt, kann kaum vernachlässigt werden, ebenso ist die Temperatur des Gases und die dadurch bedingte Dopplereffektbreite kaum einwandfrei feststellbar. In den genannten Messungen von Taylor wurde versucht, dies durch möglichste Konstanthaltung der Wattbelastung der Röhre zu erreichen, es scheint aber zweifelhaft, ob das bei Änderung des Druckes möglich ist.

Andererseits entsteht durch den nicht zu vernachlässigenden Potentialgradienten in der Röhre ein Starkeffekt, der schon bei recht kleinen Gradienten von der Größenordnung der Dopplereffektverbreiterung wird. Und endlich tragen die Ionenfelder der geladenen Ionen in der Strombahn, auch in nicht genau bekanntem Maße zur Verbreiterung bei.

Eine Untersuchung von Linienbreiten im Emissionsspektrum hätte alle diese Fehlerquellen zu berücksichtigen und soweit wie möglich zu beseitigen.

Die von Ll. W. Taylor untersuchten Linien sind auf Starkeffekt untersucht von Takamine[1]). Aus den dort angegebenen Kurven entnimmt man die folgenden Konstanten der Verschiebung:

- λ 6678 wird in zwei Komponenten aufgespaltet, die bzw. 0,23 A.-E. und 1,15 A.-E. bei 100000 Volt/cm verschoben werden.
- λ 5876 wird 1,9 A.-E. bei 100000 Volt/cm verschoben werden.
- λ 5016 wird in zwei Komponenten aufgespaltet, die bzw. 1,8 A.-E. und 2,5 A.-E. bei 100000 Volt/cm verschoben werden.

Wenn man mit einer Quadrupolkonstante des Heliums von rund

$$A_{He} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ E.S.E.}$$

rechnet, erhält man Halbwertsbreiten, die durchweg unterhalb der von Taylor gemessenen liegen. Nach den Angaben von Taylor über die Stromdichte in seinem Rohr, können die Ionenfelder unmöglich vernachlässigt werden, offenbar werden sie den Hauptanteil der Verbreiterung bewirkt haben.

Bei einer eventuellen neuen Untersuchung der Verbreiterung in Helium würde man wahrscheinlich mit Hilfe einer dieser Linien eine Kurve für $W(F)$ finden können, und aus dieser Kurve auf die anderen Linien zurückschließen. Indessen wird es unerläßlich sein, die Temperaturverbreiterung möglichst herabzudrücken und die Stromdichte so gering zu wählen, daß die Ionenfelder zu vernachlässigen sind.

1) Ll. W. Taylor, Astrophys. Journ. **56**, 16, 1922.

1) T. Takamine u. N. Kokubi, Mem. Col. Sc. Kyoto Imp. Univ. **3**, 275, 1919.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen.

Die Gültigkeit der dargelegten Theorie beruht auf den folgenden Voraussetzungen:

1. Die Gasdichte muß so klein sein, daß das Molekularfeld innerhalb eines Raumes von der Größenordnung eines Quantenbahnendurchmessers als örtlich konstant betrachtet werden kann.
2. Die von der Wärmebewegung herrührende zeitliche Änderung des Molekularfeldes an einer gegebenen Stelle im Raum muß so langsam erfolgen, daß der gewöhnliche Starkeffektansatz noch gültig bleibt.
3. Die Verbreiterung darf nur durch eine Art Atome, bzw. Ionen verursacht sein. Sind z. B. Ionen und Quadrupole gleichzeitig vorhanden, so kann die Theorie nicht quantitativ verwendet werden, wohl aber dürfte man in derartigen Fällen zu einer qualitativen Beschreibung der Verbreiterung durch Addition der beiden Wirkungen gelangen.

Der ersten Bedingung entsprechen die Gase immer noch gut bis zu einem Druck von einigen Atmosphären, wenigstens in bezug auf die inneren Quantenbahnen.

Was die zweite Bedingung betrifft, so muß man zunächst die Frage entscheiden, wie lange Zeit das Atom braucht, um sich so auf ein gegebenes Feld einzustellen, daß die Emission mit einem dem Felde entsprechenden Starkeffekt stattfindet. Ähnliche Fragen sind unter anderen von K. Försterling[1]) und neuerdings wieder von A. J. Dempster[2]) diskutiert. Aus älteren Versuchen von Stark geht hervor, daß diese Zeit sehr klein sein muß im Vergleich zu der aus der Kohärenzdauer folgenden Emissionszeit. Dempster schätzt sie auf weniger als $3 \cdot 10^{-10}$ Sekunden. Danach dürfen wir erwarten, daß die Wärmebewegung der Atome so langsam erfolgt, daß man sie für die Starkeffektberechnung als ruhend betrachten darf.

Der dritten Bedingung dürfte experimentell am schwersten zu genügen sein, vollkommen ist sie wohl nur in den Versuchen von Füchtbauer, Hoffmann und Joos erfüllt worden. Leider aber scheint die von diesen Forschern verwendete Methode nur auf solche Linien verwendbar zu sein, die im voraus keinen Starkeffekt besitzen. Es soll im hiesigen Institut versucht werden, ob man unter geeigneten Bedingungen auch im leuchtenden Gas mit einer eindeutigen Verbreiterungsursache rechnen kann, wenigstens in gewisser Annäherung.

1) K. Försterling, Zeitschr. f. Phys. **10**, 387, 1922.
2) A. J. Dempster, Astrophys. Journ. **57**, 193—208, 1923.

Zusammenfassung.

1. Die früher aufgestellten Formeln für die Wahrscheinlichkeitsfunktion des elektrischen Molekularfeldes in einem Dipolgas werden unter Berücksichtigung des endlichen Durchmessers der Gasmoleküle neu berechnet.

2. Das Maximum der Wahrscheinlichkeit verschiebt sich bei Berücksichtigung dieser Korrektion nach kleineren Feldstärken um einen relativen Betrag b, gleich dem Verhältnis des 4 fachen Molekularvolumens zum Gesamtvolumen.

3. Die Verbreiterung der Wasserstofflinien durch Wasserstoffdruck wird neu berechnet und mit älteren Versuchen von Michelson verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man den Debyeschen Wert für die Quadrupolkonstante des Wasserstoffmoleküls mit $A = 4{,}4 \cdot 10^{-26}$ C.G.S. zugrunde legt.

4. Es wird darauf hingewiesen, daß die Verbreiterung im Lichtbogen nicht immer im Sinne einer Starkeffektverbreiterung gedeutet werden kann, selbst wenn qualitative Anzeichen dafür vorhanden sind. Eine genaue quantitative Untersuchung muß die Ionendichte mit berücksichtigen, was in den meisten Untersuchungen über Druckverschiebung der Spektrallinien und Druckverbreiterung im Lichtbogen nicht genügend beachtet wurde.

5. Die Theorie wird auf die experimentellen Resultate von H. W. Taylor über Verbreiterung im Helium angewendet. Auch hier gibt die Theorie die richtige Größenordnung, eine quantitative Nachprüfung ist aber mit der Taylorschen Versuchsanordnung nicht möglich, weil die Ionenfelder unbekannt sind.

6. Der Gültigkeitsbereich der dargelegten Theorie wird erörtert. Man muß erwarten, daß die Formeln am besten der Wirklichkeit entsprechen für die innersten Quantenbahnen, in welchem Fall der Druck einige Atmosphären betragen darf.

Trondhjem, Januar 1924, Physikalisches Institut der technischen Hochschule.

(Eingegangen 22. Januar 1924.)

Halleffekt und Thermokraft.

(Auszug aus einer Inauguraldissertation.)

Von P. Raethjen.

Seit Lorentz[1]) gründen die meisten Autoren[2]) die Theorie der Stromleitung in Metallen

1) H. A. Lorentz, Versl. Akad. Amst. **13**, 508, 1905.
2) Müller-Pouillet, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl., Braunschweig 1914, IV, S. 1197ff.; Suter, Elektronentheorie d. Metalle, Diss. Bern 1920; Jäger, Wien. Ber. 117, 862,

auf die Annahme, daß eine einzige Art beweglicher geladener Teilchen, nämlich die negativen Elektronen, die elektrische Leitung vermitteln, und alle so begründeten Theorien führen für die Hallkonstante R bzw. die Thermokraft eines Metalles a gegen das Vergleichsmetall b zu den Formeln:

$$R_a = \frac{\text{konst}}{N_a}, \qquad (1)$$

$$e_{a/b} = \frac{R}{F} \lg \text{nat.} \left(\frac{N_a}{N_b}\right), \qquad (2)$$

wo N_a die „Dichte der freien Elektronen", R die Gaskonstante $= 8{,}3 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ und F die Äquivalentladung 1 Faraday $= 9650$ C.G.S. bedeuten. Da somit die Hallkonstante und Thermokraft beide nur von der „Elektronendichte" abhängen, kann man durch Kombination von (1) und (2) eine Beziehung

$$e_{a/b} = \frac{R}{F} \lg \text{nat.} \left(\frac{R_a}{R_b}\right) \qquad (3)$$

gewinnen, die eine experimentelle Prüfung der Elektronentheorien zuläßt durch Messung von Thermokraft und Halleffekt. Doch muß solch eine Messung an chemisch und strukturell identischen, d. h. aus derselben Metallprobe geschnittenen, Stücken vorgenommen sein, weil geringe Verschiedenheiten dieser Art den Wert der Hallkonstante und der Thermokraft schon wesentlich verändern. Bezüglich solcher Messungen wies die Literatur eine Lücke auf, die ich auf die geneigte Anregung und Anleitung durch Herrn Prof. Dr. W. Kaufmann in der vorliegenden Arbeit auszufüllen mich bemüht habe. Untersucht wurden die Metalle Gold, Silber, Platin, Kupfer, Aluminium, Zinn und Palladium.

Besonders interessierte beim Palladium die etwaige Abhängigkeit der Hallkonstante von der Beladung mit Wasserstoff. Da sich der Widerstand des Pd mit wachsender Beladung stark vermehrt, so konnten die sorgfältigen Messungen Fischers[1]) zur indirekten Bestimmung der Beladungshöhe benutzt werden.

I. Halleffekt.

Beim Halleffekt unterscheidet man seit Gans[2]) zwischen „adiabatischem" und „isothermem" Fall. Nur für letzteren gilt die Formel (1), für den adiabatischen Effekt multipliziert sich die konst. der Formel (1) noch mit dem Faktor $\frac{9+b}{8}$, wo $b = 2 \cdot T \cdot \frac{d \lg N_a}{dT}$ ist. Da bei den von mir gemessenen Metallen die Hallkonstante R mit hinreichender Genauigkeit von der Temperatur unabhängig ist, so ist dies auch N_a, und b ist also $= 0$. Der Übergangsfaktor ist mithin für alle Metalle der gleiche $= 9/8$, und fällt in Formel (3) heraus. Außerdem berechtigen die Messungen Zahns[1]) am Wismut zu der Annahme, daß schon bei der gewöhnlichen Halleffektmessung mit Gleichstrom in Luft die gemessene Konstante R der isothermen näher liegt als der adiabatischen. Da auch bei den von mir gemessenen Metallen wegen der geringen Hallspannungen eine Realisierung des isothermen Falles, wie bei Zahn, nicht möglich war, so habe ich die Halleffekte in gewöhnlicher Weise mit Gleichstrom gemessen, und war durch die angegebenen Gründe berechtigt, die so gemessenen Hallkonstanten wie isotherme in Formel (3) einzusetzen. Einige Kontrollversuche meinerseits bestärkten mich auf diesem Wege.

Die Hallplatten waren zwecks Vermeidung von Thermokräften mit den zugehörigen 5—10cm langen Hallelektroden aus einem Stück geschnitten. An den Hallelektroden waren Kupferdrähte angebracht; die Kontaktstellen befanden sich in unmittelbarer Nachbarschaft. Eine der Hallelektroden bestand aus zwei dicht nebeneinander liegenden Streifen, die zu einem Gleitdraht führten, auf dem die mit der gegenüber liegenden dritten Elektrode äquipotentielle Stelle a abgegriffen wurde. Bezeichnet man dabei mit a_0 die Äquipotentialstelle, die dem Magnetfeld 0 entspricht, mit a_1 diejenige, die bei der Feldrichtung 1 und Feldstärke H_1 auftritt, mit a_2 die bei der Feldrichtung 2 und Feldstärke H_2, so ist bei einer Gesamtlänge a_λ des Gleitdrahtes die Hallspannung

$$|e_1| = e_\lambda \frac{a_0 - a_1}{a_\lambda} \quad \text{und} \quad |e_2| = e_\lambda \frac{a_2 - a_0}{a_\lambda},$$

wo e_λ die an den Enden des Gleitdrahtes auftretende und durch Kompensation gemessene Spannung bedeutet. Addiert man beide Gleichungen und wendet darauf die experimentelle Formel[2]) für die Hallspannung an:

$$|e| = R \cdot \frac{J \cdot H}{d},$$

so erhält man die Hallkonstante in der Form:

$$R = e \, \frac{a_2 - a_1}{a_\lambda} \, \frac{d}{J(H_2 + H_1)}. \qquad (4)$$

1908; Baedecker, diese Zeitschrift 11, 810, 1910; N. Bohr, Diss. Kopenhagen 1911.

1) Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.

2) Gans, Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

1) H. Zahn, Ann. d. Phys. **47**, 49, 1915.

2) Müller-Pouillet, IV, 1200, 1914.

Es wurden nun eine Reihe von Äquipotentialstellen a_2 und a_1 bei den zugehörigen Feldern H_2 und H_1 — die nur wenig von 10500 Gauß abwichen — gemessen und R nach Formel (4) als Mittelwert bestimmt.

Das Magnetfeld lieferte ein Elektromagnet der Ruhmkorffschen Form mit einem Polabstand von 1,5 cm und quadratischen Polflächen von 3,4 × 3,4 cm. Die Feldstärke wurde geeicht mittels einer Wismutspirale und bei der Halleffektmessung selbst mit Hilfe des Erregungsstromes gemessen.

A. Messungen an Silber, Gold, Platin, Kupfer, Aluminium, Zinn.

Die Hallplatten wurden hergestellt aus Folien, die mit Ausnahme von *Al* und *Sn* von W. C. Heraeus als technisch reine Metalle bezogen waren; die von *Al* und *Sn* wurden aus vorhandenem Vorrat hergestellt. Die Folien wurden auf Glasplatten 9 × 12 cm aufgeklebt und in der angegebenen Form ausgeschnitten. Bei der Herstellung sah man auf möglichste Gleichheit sämtlicher Präparate. So wurden, um zufällige durch den Aufbau bedingte Fehler zu offenbaren, von jedem Metall mit Ausnahme von *Pt* mehrere Präparate hergestellt. Sämtliche Hallplatten hatten die gleiche Länge von 10 cm zwischen den primären Kontakten. Diese bestanden aus Federzinken-Harken, die den Strom an über die ganze Breite verteilten Punkten zuführten.

Die Dicke der Folien wurde vor dem Aufkleben bestimmt durch Messung der Fläche und des Gewichts unter Zugrundelegung des spez. Gewichts nach den Tabellen von Landolt-Börnstein[1]). Später zeigte es sich, daß die Folien nicht gleichmäßig dick waren, und es wurden daher durch Widerstands- und Spannungsmessungen Korrekturprozente ermittelt, die die durchschnittliche Dicke der Folien auf die Dicke des zentralen Teils der Hallplatte korrigieren. Da auch das noch nicht zu eindeutigen Resultaten führte, wurde bei zweifelhaften Platten — von jedem Metall eine — der zentrale Teil ausgeschnitten und an ihm direkt durch Wägung und Flächenmessung die Dicke bestimmt.

Die Messungsresultate seien in Tab. I mitgeteilt.

Die Spalten enthalten der Reihe nach die Angabe des Hallpräparates H, der Hallplattenbreite b in cm, des spez. Gewichts s nach Landolt-Börnstein, der daraus bestimmten Dicke d in cm, des primären Hallstroms J in Amp., der

1) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 1. Aufl., Berlin 1923.

Tabelle I.

Halleffekt des *Ag*, *Au*, *Pt*, *Cu*, *Al*, *Sn*, gemessen bei einer Magnetfeldstärke von 10500 Gauß.

Nr.	H	b	s	$d \cdot 10^4$	J	$-R \cdot 10^4$	$-R \cdot 10^4$ Mittel
1	*Ag* I	1,8	10,4	10,1 — 1,5%	1,30	9,34	9,44
2					1,34	9,44	
3	*Ag* II	1,8		11,0	1,35	9,39	
4					1,34	9,50	
5	*Ag* III	1,8		7,03 + 0,5%	1,10	9,45	
6					1,09	9,43	
7					1,09	9,53	
8	*Au* I	1,8	19,3	3,62	0,50	7,45	7,36
9					0,57	7,38	
10	*Au* II	1,8		3,48 + 2,2%	0,59	7,36	
11					0,60	7,26	
12	*Pt*	1,8	21,4	2,96	0,42	2,36	2,30
13					0,60	2,29	
14	*Cu* I	1,8	8,93	9,90 — 1,8%	1,33	5,90	6,09
15					1,32	5,92	
16	*Cu* II	1,8		9,97	1,32	6,11	
17					1,31	6,14	
18	*Al* I	1,8	2,70	15,5	1,30	3,46	3,43
19					1,30	3,49	
20	*Al* II	1,8		15,35 ± 0%	1,37	3,42	
21					1,42	3,40	
22	*Al* III	1,8		15,3 + 0,6%	1,25	3,39	
23					1,40	3,39	
24	*Sn* II	2,0	7,29	12,0	1,39	0,419	0,41
25	*Sn* III	2,0		11,8	2,30	0,428	
26	*Sn* IV	1,8		11,6 — 0,2%	1,46	0,416	
27					3,23	0,407	
28	*Sn* V	1,8		11,7 — 0,6%	1,44	0,400	
29					2,96	0,395	

Hallkonstante R und schließlich ihres Mittelwerts am gleichen Metall, beide im absoluten Maß. Wo die Dicke a ohne Korrekturprozente angegeben ist, ist sie direkt am zentralen Teil der Hallplatte gemessen. Dies sind prinzipiell die einzig einwandfreien Messungen, doch haben wir uns davon überzeugt, daß auch an den anderen Präparaten die korrigierten Dicken Anspruch auf gleiche Genauigkeit haben, mit Ausnahme des Präparats *Cu* I. Die Messungen am Zinn zeigen größere Fehler, weil hier der Halleffekt bedeutend geringer ist als bei den anderen Metallen.

B. Palladium-Wasserstoff.

Im Gegensatz zu den anderen Metallen wurden beim *Pd* die Hallplatten nicht auf Glas geklebt, weil sie zur Wasserstoffbeladung mit einem Elektrolyten umgeben werden mußten, doch waren sie ebenfalls mit den sekundären Elektroden aus einem Stück geschnitten. Zur Messung gelangten zwei Platten *Pd* I und *Pd* II

aus einer von W. C. Heraeus gelieferten Folie, von denen die erste in einen Glastrog eingekittet, die zweite frei an den Stromzuführungsdrähten angelötet war. Beide waren 5 cm lang zwischen den primären Elektroden und 1,3 cm breit. Mit Wasserstoff be- bzw. entladen wurden die Palladiumbleche als Kathoden bzw. Anoden in einer halbgesättigten Na_2SO_4-Lösung, wobei Platindrähte als Gegenelektroden dienten. Die Dicke wurde am entladenen *Pd* I zu

$$d_0 = 0{,}99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

bestimmt durch eine Dickenmessung auf Fläche, Gewicht und dem spez. Gewicht nach Kohlrausch $s = 12{,}0$. Bei der Wasserstoffbeladung nimmt nach Messungen Fischers[1]) und anderer die Dicke d zu bis 2 oder 3 Proz. Diese Dickenveränderung ließ sich mit den vorhandenen Mitteln nicht messen, und man bestimmte daher zunächst eine Größe $R' = R\frac{d_0}{d}$, indem man in Formel (4) statt d die Dicke

$$d_0 = 0{,}99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

des unbeladenen Palladiumblechs einsetzte, und durch eine den Ausdehnungsmessungen Fischers entsprechende Korrektur wurde dann R rechnerisch ermittelt.

Die Messungen an *Pd* I hatten vorbereitenden Charakter und dienten in erster Linie dazu, die Unabhängigkeit der Hallkoeffizienten von der Stärke des Magnetfeldes nachzuweisen. Da sich das ausgedehnte Blech im Glastrog in Falten warf, waren die Resultate wesentlich ungenauer als bei dem zwischen zwei Hartgummiplättchen glatt gelegten *Pd* II. Diese seien in Tab. II mitgeteilt.

Hier bedeutet w den Widerstand des Palladiumblechs im jeweiligen Beladungszustand, w_0 den des unbeladenen Blechs, also $\frac{w}{w_0}$ den Faktor, mit dem sich der Widerstand durch die Beladung multipliziert hat. Dieser ist nach den Messungen von Fischer[2]) ein Maß für die Menge des okkludierten Wasserstoffs v_H. Entsprechend gibt die nächste Spalte $\frac{v_H}{v_{Pd}}$ an, wieviel Volumteile Wasserstoff — gasförmig unter Atmosphärendruck und 0° C — in einem Volumteil Palladium okkludiert sind. R ist aus R' durch Zuschlag der Verdickungsprozente Δd nach Fischer gewonnen. Beide sind im absoluten Maß[3]) angegeben. Die letzten beiden

Tabelle II.

Halleffekt des *Pd* II.

$H = 10{,}500$ Gauß $\quad J = 0{,}7$ bis $0{,}9$ Amp.

Nr.	$\frac{w_0}{w}$	$\frac{v_H}{v_{Pd}}$	$-R' \cdot 10^4$	Δd %	$-R \cdot 10^4$	Beladungsmaßnahmen	
						Zweimal vollständig beladen, einmal entladen	
1	1,00	0	7,68	0	7,66		
2			7,65				
38			7,41				
39	1,69	950	7,45	+ 2,3	7,60	*i*	*z*
40			7,42				
41	1,77	1000	7,50	+ 2,5	7,70	+ 5	2
42			7,52			— 5	1
43	1,40	550	7,55	+ 1,3	7,65	— 10	0,75
44	1,05	30	7,52	0	7,52	+ 4	0,75
45	1,08	75	7,45	+ 0,3	7,47	+ 4	1,5
46	1,34	470	7,52	+ 1,1	7,60	+ 4	0,5
47	1,58	830	7,45	+ 2,0	7,60	+ 15	0,3
48	1,69	950	7,45	+ 2,3	7,62	+ 15	0,75
49	1,47	66	7,48	+ 1,6	7,60	— 40	0,1
						— 40	
50	1,30	400	7,50	+ 0,9	7,57	— 12	
						— 40	0,3
51	1,03	0	7,47	0	7,47	— 14 bis keine Widerstandsverminderung mehr zu merken war	

Spalten enthalten die Be- und Entladungsmaßnahmen zwischen den Halleffektmessungen. i ist der Beladungsstrom in Milliamp., positiv bei Beladung, negativ bei Entladung; z ist die Beladungszeit in Stunden.

Die Messung Nr. 40 war bei 20° C höherer Temperatur vorgenommen als 38 und 39 und zeigt somit die Temperaturkonstanz der Hallkonstante. Die Messungen Nr. 3 bis 37 sind hier nicht mitgeteilt, weil bei ihnen noch nicht die Glättung des Blechs durch die Hartgummiplättchen angewandt war. Sie zeigten nichts anderes, als, was aus Nr. 38 bis 51 genauer zu sehen ist, daß nämlich die Größe R' konstant ist innerhalb der Bestimmungsfehlergrenzen. Es nimmt also R entsprechend der Verdickung des Blechs linear mit dem Wasserstoffgehalt zu um 2 bis 3 Proz. Die Nr. 1 und 2, am neuen glatten Blech gemessen, zeigen zwar Werte R, die wesentlich größer sind als die Nachbarwerte, doch liegt das wahrscheinlich daran, daß trotz der Hartgummiplättchen eine Zerknitterung des Blechs nicht zu vermeiden war und diese den Wert R' herabdrückte.

1) Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 520, 1906.

2) Fischer, l. c.

3) Über die Messungen der Tab. II wurde schon kurz berichtet von Prof. W. Kaufmann in dieser Zeitschrift **24**, 278, 1923, doch erscheinen hier sämtliche Werte R' um 4 bis 5 Proz. geringer. Der Unterschied erklärt sich durch die damals nicht erfolgte Korrektur der Feldmessungen auf die Eichtemperatur der Wismutspirale.

Nach Formel (1) würde also dieser Befund beim Palladium-Wasserstoff eine Verminderung der „Elektronendichte" um 2 bis 3 Proz. bedeuten oder — nach Berücksichtigung der Volumvermehrung um 6 bis 9 Proz. — eine Vermehrung der Anzahl freier Elektronen um 4 bis 6 Proz.

II. Thermokraft.

A. Palladium-Wasserstoff.

Zu wesentlich anderen theoretischen Folgerungen führen die Befunde für die Thermokraft des beladenen gegen das unbeladene *Pd*. Diesbezügliche Messungen wurden im Jahre 1922 angestellt von R. M. Holmes[1]); doch war uns nur der keine Zahlen enthaltende Bericht der Phys. Ber. zugänglich. Wir hatten selbst Messungen in Angriff genommen und größtenteils durchgeführt, als die sehr ausführliche Arbeit von F. Heimburg[2]) über diesen Gegenstand erschien. Deshalb genüge die Mitteilung, daß wir in vollständiger Übereinstimmung mit Heimburg als Thermokraft des gesättigt beladenen gegen unbeladenes *Pd* $\alpha_{18} = 16{,}8 \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{grad}}$ bei der Temperatur von 18° C fanden, und zwar fließt der Strom an der kalten Seite vom beladenen zum unbeladenen *Pd*. Im Sinne der Theorie bedeutet das, im beladenen *Pd* ist die „Elektronendichte" höher als im unbeladenen, und zwar um 20 Proz. — wie Anwendung der Formel (2) zeigt. Dieser Widerspruch mit dem Ergebnis beim Halleffekt ist für uns die Veranlassung gewesen, ähnliche Messungen auch an anderen Metallen, und zwar an identischen Stücken, vorzunehmen.

B. Silber, Gold, Platin, Kupfer, Aluminium, Zinn, Palladium.

Zur Thermokraftmessung gelangten Streifen, die aus den gleichen Folien geschnitten waren wie die Hallpräparate, und zwar waren die Streifen in den meisten Fällen erst nach dem Aufkleben der Folien von der Glasplatte wieder abgelöst. Die Messung der Thermospannung erfolgt durch Kompensation. Die Verbindungsstellen des Thermoelements befanden sich in Petroleumbädern. Von diesen wurde das kalte auf ca. 20° C, das warme auf drei bis vier verschiedene Temperaturen zwischen 20° und 50° C gehalten. Durch Konstantenbestimmung in der quadratischen Gleichung für die Thermospannung[3])

$$E = (t_1 - t_2)\left[\alpha + \frac{\beta}{2}(t_1 + t_2)\right]$$

erhielt man die Thermokraft α_{18} für 18° C. Die Resultate seien in Tab. III mitgeteilt.

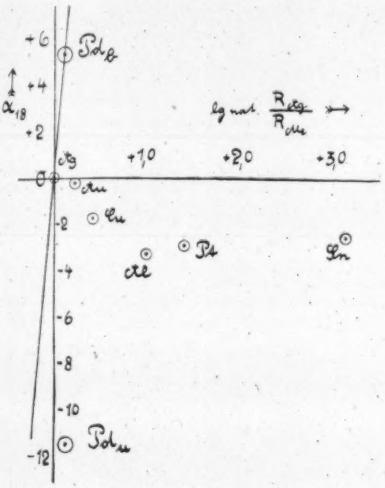
Tabelle III.

Thermokräfte der Metalle *Ag*, *Au*, *Pt*, *Al*, *Cu*, *Sn*, *Pd*.

Nr.	Me_1		Me_2		$Me_2 - Me_1$ α_{18}	Me_1 gegen *Ag* α_{18}	lg nat. $\frac{R_{Ag}}{R_{Me_1}}$
	H	*P*	*H*	*P*			
1	*Ag* I	+		—	0,03	0	0
2	*Ag* III	—		+	0,01		
3	*Au* I	—	*Ag* II	+	0,264	— 0,26	0,247
4	*Au* II	—		+	0,268		
5	*Pt*	—		+	2,98	— 2,94	1,410
6	*Pt*	—	*Cu* I	+	1,21		
7	*Al* I, II	—		+	3,27	— 3,30	1,010
8	*Al* III	—		+	3,34		
9	*Cu* I	—	*Ag* II	+	1,70	— 1,78	0,439
10	*Cu* II	=		+	1,79		
11	*Sn* II, III	—		+	2,54	— 2,57	3,130
12	*Sn* IV	—		+	2,60		
13	Pd_u	—	*Cu* I	+	9,78	— 11,50	0,149
14	Pd_b	+	Pd_u	—	16,8	+ 5,30	0,122

Unter Me_1 und Me_2 sind die zur Messung verwandten Metallstreifen angegeben, und zwar unter *H* das zugehörige Hallpräparat, unter *P* (Pol) das Vorzeichen der Spannung im kalten Bad. *Cu* I — und *Ag* + bedeutet also, an der kalten Seite fließt der Thermostrom von *Ag* II nach *Cu* I. In Nr. 13 und 14 bedeutet Pd_u unbeladenes Palladium und Pd_b vollständig beladenes. Pd_u in Messung 13 ist aus dem Blech *Pd* I geschnitten. Messung 14 ist die schon unter *A* mitgeteilte. Direkt gemessen wurden die Thermokräfte unter Me_1 und Me_2, und diese sind zunächst unter α_{18} eingetragen in $\frac{\text{Mikrovolt}}{\text{grad}}$. Die darauf folgende Spalte enthält die Thermokraft der Metalle unter Me_1 gegen Silber als Mittelwert. Daneben sind die Werte $\lg \text{nat.} \frac{R_{Ag}}{R_{Me_1}}$ aufgeführt, die rechnerisch aus den Tabellen I und II ermittelt sind. Nach Formel (3) sollen die Werte der beiden letzten Spalten stets im gleichen Verhältnis $\frac{R}{F}$ stehen. Diese Werte sind daher in der beistehenden Figur als Ordinaten und Abszissen graphisch aufgetragen und gleichzeitig die Gerade, die der Formel (3) entspricht. Daß diese durch den Punkt Pd_b geht, ist natürlich nur ein Zufall,

1) R. M. Holmes, Science (N.S.) **56**, 201—202, 1922, Nr. 1442.
2) F. Heimburg, diese Zeitschrift **24**, 149, 1923.
3) Müller-Pouillet, IV, S. 1181, 10. Aufl. 1914.



da die verschiedenen Beladungszustände die ganze gerade Punktreihe zwischen Pd_u und Pd_b ergeben. Alle anderen Punkte haben nicht einmal den Quadranten mit der theoretischen Geraden gemeinsam, d. h. nicht einmal das Vorzeichen der Thermokraft ist das von der Theorie verlangte. Beachtet man, daß die kleinen Kreise um die Punkte die mögliche Fehlerhaftigkeit der Messung einschließen, so ist evident, daß zwischen den Ordinaten und Abszissen überhaupt keine einfache Beziehung besteht.

Als Resultat der vorliegenden Messungen ergibt sich also ein völliger Widerspruch mit den Elektronentheorien der Metalle, die sich auf eine einzige Art beweglicher geladener Teilchen gründen.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. W. Kaufmann für die Anregung und der Helmholtz-Gesellschaft für die materielle Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 24. Januar 1924.)

Über das thermische Gleichgewicht zwischen Licht- und Schallstrahlen.

Von Erwin Schrödinger.

Einleitung und Inhalt.

Geleitet durch ein in § 1 besprochenes Ergebnis klassischer Rechnung von L. Brillouin setze ich in § 2 eine Hypothese über den quantenhaften Energie- und Impulsaustausch zwischen Licht- und Schallstrahlen auseinander, die derjenigen ganz analog ist, welche von Compton[1]) und Debye[2]) über die Wechselwirkung zwischen Lichtstrahlen und freien Elektronen aufgestellt und durch die Streuung von Röntgenstrahlen quantitativ bestätigt wurde[3]). Ich glaube, daß die hier besprochene Hypothese, molekular-theoretisch ausgebaut, für die quantentheoretische Erfassung der Dispersion von Bedeutung sein kann. In dieser Note soll gezeigt werden (§ 3), daß sie den Zusammenhang verstehen läßt, der im Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen der Energieverteilung unter den Lichtstrahlen („Plancksche Strahlungsformel") einerseits und derjenigen unter den Schallstrahlen („Wärmebewegung") andererseits besteht, wobei über die Statistik des Energieaustausches ganz ähnliche Annahmen zu machen sind wie die von W. Pauli jr.[4]) über den Austausch zwischen Strahlung und freien Elektronen gemachten. In § 4 wird dann noch eine zweite, etwas abweichende Darstellung gegeben.

§ 1. Das Resultat von L. Brillouin.

Wenn in einem durchsichtigen, homogenen, isotropen Medium, dessen Brechungsindex von seiner Dichte abhängt, ein Lichtstrahl von der Wellenlänge λ eine Kompressionswelle („Schallwelle") von der Wellenlänge Λ kreuzt, so wird, wie L. Brillouin[5]) durch rein klassische Rechnung gezeigt hat, der Lichtstrahl an den Schallwellenebenen teilweise regulär reflektiert, wofern zwischen den beiden Wellenlängen und dem „Glanzwinkel" ϑ die aus der Theorie der Röntgenstrahlreflexion wohlbekannte Braggsche Beziehung

$$2\,\Lambda \sin\vartheta = \lambda \qquad (1)$$

für Reflexion erster Ordnung ($= \lambda$ nicht $= n\lambda$) besteht. Dies ist angenähert gesprochen, sofern man die Lichtgeschwindigkeit als sehr groß ansehen kann gegen die Schallgeschwin-

1) A. H. Compton, Bull. Nat. Research Council Nr. 20, S. 10 (Okt. 1922); Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

2) P. Debye, diese Zeitschr. **24**, 161, 1923

3) A. H. Compton, l. c.; s. a. die sehr schönen Untersuchungen von W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **16**, 319, 1923; **20**, 237, 1923, der die weichen „Rückstoßelektronen" experimentell nachgewiesen hat.

4) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **18**, 272, 1923; s. a. A. Einstein u. P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **19**, 301, 1923.

5) L. Brillouin, Ann. d. Phys. **17**, 88, 1922. Mit Brillouin verstehen wir unter Schallwelle hier und im folgenden stets eine longitudinale (Kompressions-) Welle. In einem festen Medium muß auch ein Einfluß der Scherungswellen bemerkbar sein (wegen der akzidentellen Doppelbrechung, die sie verursachen), dessen Untersuchung reizvoll wäre.

digkeit. Genauer gesagt verhält es sich wie an einem bewegten Spiegel: der Reflexionswinkel ist dem Einfallswinkel nicht genau gleich, der Lichtstrahl erleidet Dopplerverschiebung, und auch (1) ist so zu korrigieren, wie es für einen bewegten Kristall der Fall wäre. Hervorzuheben ist, daß für ein streng monochromatisches und paralleles Lichtstrahlenbündel von genau passender Wellenlänge die Reflexion keineswegs geringfügig, sondern sehr intensiv wäre. Brillouin benutzt seine Analyse, um in sehr origineller Weise die Zerstreuung des Lichtes durch die, in fortschreitende Schallwellen aufgelöst gedachte, Wärmebewegung aufs neue[1]) zu untersuchen und zu diskutieren.

Für uns liegt das Interesse an dem betrachteten Reflexionsprozeß darin, daß dabei zwei rein periodische, streng „sinusförmige", Vorgänge von stark verschiedener Schwingungszahl in energetische Wechselwirkung treten. Vom Standpunkte der Quantentheorie ist man verpflichtet, auf einen derartigen Prozeß Quantengesetze anzuwenden, und man ist weiterhin zu der Erwartung berechtigt, daß die Aussagen der Quantentheorie, wenigstens hinsichtlich der Frequenzen und der Strahlrichtungen, sich genau mit denen der klassischen Theorie decken werden — analog dem, daß für einen harmonischen Oszillator, und nur für einen solchen, die emittierte Frequenz mit der klassischen übereinstimmt. Die Erwartung bestätigt sich.

§ 2. Quantentheoretische Begründung der Reflexion des Lichtstrahls an der Schallwelle.

Sowohl der Lichtstrahl (Frequenz ν, Fortpflanzungsgeschwindigkeit v, Wellenlänge λ) als auch der Schallstrahl (N, V, Λ) können als „harmonische Oszillatoren" nur je ein Energiequant $h\nu$ bzw. hN aufnehmen oder abgeben. Das Schallquant ist viel kleiner, also muß der Lichtstrahl jedenfalls $h\nu$ abgeben. Hiervon bleibt nach Energieaustausch $\pm hN$, mit dem Schallstrahl noch $h\nu'$ übrig, wobei aber ν' von ν nur sehr wenig verschieden ist. Diese Energie $h\nu'$ muß unter Wahrung des Impulssatzes als neuer Lichtstrahl von der Frequenz ν' zutage treten. Während nun die Energie dieses neuen Lichtquants fast die gleiche ist, wie die des ursprünglichen, wird ihm eine sehr bedeutende Impulsänderung, d. h. Richtungsänderung aufgezwungen durch den Umstand, daß die, wenn auch sehr geringfügige Energiemenge hN, die aus Licht in Schall, oder umgekehrt, übertritt, dabei eine sehr bedeutende Impulsänderung erleidet, und zwar ändert sich der Betrag ihres Impulses im umgekehrten Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Die drei in Frage kommenden Impulsbeträge[1]) sind

$$\frac{h\nu}{v} = \frac{h}{\lambda}; \quad \frac{hN}{V} = \frac{h}{\Lambda}; \quad \frac{h\nu'}{v} = \frac{h}{\lambda'}.$$

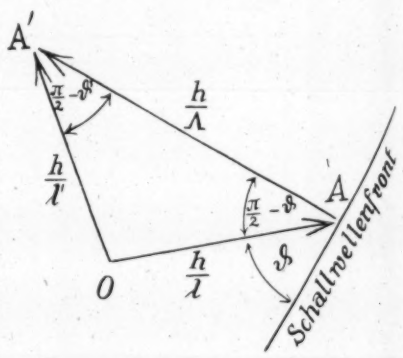


Fig. 1.

Ihre Vektoren müssen das nebenstehende Dreieck bilden. Identifiziert man zur angenäherten Orientierung vorerst λ' mit λ, so findet man den reflektierten Impulsvektor OA', indem man im Endpunkte A des einfallenden Impulsvektors OA auf die Schallwellenfront ein Lot errichtet und auf diesem Lot einen Punkt A' aufsucht, der von O gleich weit entfernt ist, wie A. Es gibt nur einen solchen Punkt und dieser entspricht immer der regulären Reflexion ($\vartheta' = \vartheta$). Der vom Schall auf das Licht übertragene Impuls hat also stets die Richtung AA' (nicht die entgegengesetzte), unabhängig davon, ob die Schallwelle gegen den einfallenden Lichtstrahl anläuft oder vor ihm zurückweicht. Dagegen ist im ersten Falle die Impulsabgabe auch mit Energieabgabe ($-hN$), im zweiten Falle mit Energieaufnahme ($+hN$) seitens der Schallwelle verbunden. Man erkennt ferner, daß in der betrachteten Näherung ($\lambda' = \lambda$, $\vartheta' = \vartheta$) die Beziehung

$$2\frac{h}{\lambda}\sin\vartheta = \frac{h}{\Lambda}$$

erfüllt sein muß, damit dem Impulssatz überhaupt genügt werden kann, und das ist die „Braggsche Bedingung" (1).

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **23**, 1275, 1910; L. Brillouin, C. R. **158**, 1331, 1914.

1) Daß in einer ebenen Kompressionswelle die Energie E den Impuls $\frac{E}{v}$ mit sich führt, wo v die Schallgeschwindigkeit, ist eine ganz elementare, klassische Tatsache.

Ohne Vernachlässigung ergeben sich die drei Impuls- und Energiegleichungen[1])

$$\left.\begin{aligned} \frac{h\nu}{v}\cos\vartheta &= \frac{h\nu'}{v}\cos\vartheta', \\ \frac{h\nu}{v}\sin\vartheta + \frac{h\nu'}{v}\sin\vartheta' &= \frac{hN}{V}, \\ h\nu &= h\nu' \pm hN, \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

welche bei vorgegebenem ν und ϑ zur Bestimmung von ν', ϑ' und N dienen. Man findet $\left(\beta = \frac{V}{v}\right)$:

$$\left.\begin{aligned} \cos\vartheta' &= \frac{(1-\beta^2)\cos\vartheta}{1+\beta^2 \mp 2\beta\sin\vartheta}, \\ \nu' &= \nu\,\frac{1+\beta^2 \mp 2\beta\sin\vartheta}{1-\beta^2}, \\ N &= \nu\cdot\frac{2\beta}{1-\beta^2}(\sin\vartheta \mp \beta). \end{aligned}\right| \qquad (3)$$

Die letzte Gleichung schreibt sich auch:

$$2A\,\frac{\sin\vartheta \mp \beta}{1-\beta^2} = \lambda \qquad (1')$$

und ist die Verfeinerung von (1). Das obere Vorzeichen gilt immer für eine zurückweichende Schallwelle. Ich habe mich überzeugt, daß (3[1]) und (3[2]) (ν' kommt bei Brillouin nicht explizite vor) mit den Formeln (29), S. 102, l. c., trotz der stark abweichenden äußeren Gestalt, genau übereinstimmt[2]). Wie vermutet, führt also hier die Quantentheorie wirklich zu genau demselben Ergebnis, wie die klassische Rechnung.

§ 3. Das thermodynamische Gleichgewicht.

Wir betrachten nun ein Stück eines durchsichtigen, isotropen, etwa flüssigen, Mediums, das im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T durchzogen wird erstens von Lichtwellen, zweitens aber auch von Schallwellen der betrachteten Art, in welche wir uns die materielle Wärmebewegung des Mediums aufgelöst denken. Zwischen den beiden Wellenarten werden beständig Wechselwirkungen der im vorigen Abschnitt betrachteten Art stattfinden. Wir wollen versuchen, über deren statistische Wahrscheinlichkeit solche vernünftige Annahmen zu machen, daß das Gleichgewicht der einen Wellenart, etwa der Schallwellen unter sich, das Gleichgewicht der Lichtwellen, d. h. die Plancksche Strahlungsformel, nach sich zieht.

Im Gleichgewicht muß jeder Prozeß ebenso oft stattfinden wie seine genaue Inversion. Wir bezeichnen als die direkten Prozesse diejenigen, bei denen ein Lichtquant aus dem Spektralbereich $\nu, \nu + d\nu$ und dem Winkelbereich $d\omega$ durch Reflexion an einer (sagen wir, um die Ideen zu fixieren, gegen es anlaufenden) m-quantigen Schallwelle von scharf bestimmter Richtung in den Bereich $\nu', \nu' + d\nu'$; $d\omega'$ gelangt. Als inverse Prozesse dürfen wir dann[1]) diejenigen nehmen, bei denen ein Lichtquant aus dem Bereich $d\nu'\,d\omega'$ wieder nach $d\nu, d\omega$ kommt durch Reflexion an einer $m-1$-quantigen, vor ihm zurückweichenden, Schallwelle von genau der gleichen Richtung (s. Fig. 2). Die Frequenz N

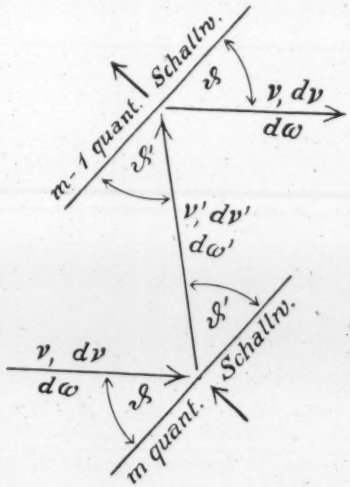


Fig. 2.

der Schallwelle variiert ein wenig, wenn ν, ϑ (und ein um die Schallwellennormale gezähltes Azimut φ) in ihrem Bereich $d\nu$, $d\omega$ variieren, ist aber bei scharfem ν, ϑ scharf bestimmt und hat für einen scharf bestimmten direkten Prozeß und seine genaue Inversion genau denselben Wert.

1) v und V betrachten wir als konstant, d. h. wir sehen von jeder Art Dispersion ab.

2) Die Formeln (3) können formal aus dem gewöhnlichen Reflexionsgesetz und der gewöhnlichen Braggbedingung durch eine Lorentztransformation mit dem Parameter $\mp\beta$ gewonnen werden, wobei A die „Gitterkonstante" im „bewegten" System ist. Doch beachte man die Komplikation, daß 1. in Wirklichkeit eine Lorentztransformation mit dem genannten Parameter nicht auf das „Ruhsystem der Schallwelle" transformiert (weil v nicht die Vakuumlichtgeschwindigkeit, und 2. daß andrerseits im „Ruhsystem der Schallwelle" nicht die gewöhnlichen Gesetze gelten können, weil das Medium strömt.

1) Etwas abweichend von der gewöhnlichen Bezeichnungsweise!

Die Zahl der direkten Prozesse wollen wir nun zunächst versuchsweise proportional setzen dem Produkt aus der Zahl der Lichtquanten der hervorgehobenen Art, die pro Zeiteinheit die Flächeneinheit einer Schallwellenebene durchsetzen, in die Zahl der geeigneten m-quantigen Schallwellen. Sei J_ν die Strahlungsintensität bei ν. Dann würde die Zahl der Lichtquanten hervorgehobener Art die eine ruhende, der Schallwelle parallele, Flächeneinheit durchsetzen, sein

$$\frac{J_\nu d\nu d\omega}{h\nu} \cdot \sin\vartheta.$$

Für die mit V bewegte Flächeneinheit ergibt sich $\left(\beta = \frac{V}{v}\right)$

$$\frac{J_\nu d\nu d\omega}{h\nu} (\sin\vartheta + \beta). \tag{4}$$

Die Zahl der geeigneten m-quantigen Schallwellen sei $\mathfrak{N}_m$. Mit den gleichen Annahmen für den inversen Prozeß ergibt sich als Forderung der Gleichhäufigkeit[1])

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{N}_m \frac{J_\nu d\nu d\omega}{h\nu} (\sin\vartheta + \beta) = \\ = \mathfrak{N}_{m-1} \frac{J_{\nu'} d\nu' d\omega'}{h\nu'} (\sin\vartheta' - \beta). \end{aligned}\right| \tag{5}$$

Nun ergibt sich aus (3) oder (2)

$$\frac{\sin\vartheta + \beta}{\sin\vartheta' - \beta} = \frac{\nu'}{\nu}, \tag{6}$$

$$\frac{d\nu d\omega}{d\nu' d\omega'} = \frac{\cos\vartheta}{\cos\vartheta'} \cdot \frac{\partial(\nu, \vartheta)}{\partial(\nu' \vartheta')} = \frac{\nu'}{\nu}, \tag{7}$$

mithin

$$\frac{\mathfrak{N}_m J_\nu}{\nu^3} = \frac{\mathfrak{N}_{m-1} J_{\nu'}}{\nu'^3}. \tag{8}$$

Das thermodynamische Gleichgewicht der Schallwellen unter sich erfordert nach Boltzmann-Planck

$$\mathfrak{N}_m : \mathfrak{N}_{m-1} = e^{-\frac{m h N}{kT}} : e^{-\frac{(m-1) h N}{kT}} = 1 : e^{\frac{hN}{kT}} =$$
$$= 1 : e^{\frac{h(\nu'-\nu)}{kT}} = e^{\frac{-h\nu}{kT}} : e^{\frac{h\nu'}{kT}}, \tag{9}$$

daher

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} J_\nu}{\nu^3} = \frac{e^{\frac{h\nu'}{kT}} J_{\nu'}}{\nu'^3} = \text{unabhängig von } \nu. \tag{10}$$

D. h. man erhält (wie Pauli, l. c., bei den Elektronen) zunächst das Wiensche Strahlungsgesetz anstatt des Planckschen, wobei man übrigens dafür, daß die Konstante auch von T nicht abhängt, wie bei allen Ableitungen dieser Art, auf das rein klassisch begründbare Wiensche Verschiebungsgesetz zurückgreifen muß. —

In Anlehnung an Paulis Gedankengang wird man nun die Annahme machen, daß es zwei verschiedene Möglichkeiten für die ins Auge gefaßten direkten Prozesse gibt. Entweder das Quant $h\nu'$ tritt als selbständiger Lichtstrahl auf — das ist der bisher allein in Betracht gezogene Fall. Oder es tritt in den Verband eines schon vorhandenen Strahlenbündels des Gebietes $d\nu' d\omega'$ ein. Für diese „unselbständigen" Prozesse würde es sinngemäß sein, ihre Häufigkeit proportional anzunehmen außer mit der Zahl der Lichtquanten $h\nu$ innerhalb $d\nu$, welche die Flächeneinheit einer geeigneten Schallwellenfläche in der Zeiteinheit innerhalb $d\omega$ durchsetzen, auch noch mit der Zahl der Lichtquanten $h\nu'$ innerhalb $d\nu'$, welche die Flächeneinheit einer geeigneten Schallwellenfläche in der Zeiteinheit innerhalb $d\omega'$ durchsetzen. Die unmittelbare Durchführung dieses Gedankens führt aber, wie man leicht sieht, statt auf (5) auf eine Gleichung, die in den Differenzialen $d\nu$, $d\omega$ nicht homogen, daher unbrauchbar ist. Man kann deshalb nur so überlegen: die beiden in Rede stehenden Anzahlen von passierenden Lichtquanten verhalten sich — das geht leicht aus der Überlegung, die zu (8) geführt hat, hervor — so wie

$$\frac{J_\nu}{\nu^3} : \frac{J_{\nu'}}{\nu'^3}.$$

Es liegt deshalb vielleicht nahe, zu vermuten, daß das Verhältnis der Zahl der unselbständigen direkten Prozesse zur Zahl der selbständigen durch

$$\frac{J_{\nu'}}{\alpha \nu'^3}$$

bestimmt sein wird, wo α eine Konstante. Zwangsläufig ist dieser Schluß natürlich keineswegs[1]).

Man hat dann zur Berücksichtigung der unselbständigen Prozesse einfach unsere Gleichhäufigkeitsbeziehung (5)

$$\text{linker Hand mit } 1 + \frac{J_{\nu'}}{\alpha \nu'^3},$$

$$\text{rechter Hand mit } 1 + \frac{J_\nu}{\alpha \nu^3}$$

zu multiplizieren und erhält durch genau dieselben Schlüsse, wie oben, statt (10)

$$\left(1 + \frac{J_{\nu'}}{\alpha \nu'^3}\right) \frac{J_\nu e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\nu^3} = \left(1 + \frac{J_\nu}{\alpha \nu^3}\right) \frac{J_{\nu'} e^{\frac{h\nu'}{kT}}}{\nu'^3}. \tag{11}$$

1) β sehen wir als konstant an; vgl. die Anm. 1) S. 91.

1) Es möge bemerkt werden, daß man auch im Paulischen Falle des Gleichgewichts zwischen Elektronen und Strahlung keineswegs zwangsläufig auf die Planck'sche Formel geführt wird, obwohl man dort im Vakuum operiert und dadurch das mächtige Hilfsmittel der Invariantentheorie zur Verfügung hat, das uns hier — vgl. unsere Anm. 2) auf S. 91 — fehlt.

Es folgt also, daß unter den gemachten Annahmen die Lichtstrahlung mit der Schallstrahlung (d. h. Wärmebewegung) nur im Gleichgewicht sein kann, wenn der Ausdruck

$$\left(1+\frac{J_\nu}{\alpha\nu^3}\right)^{-1} J_\nu e^{\frac{h\nu}{kT}} \frac{}{\nu^3} = Q(T) \qquad (12)$$

für alle Frequenzen denselben Wert hat, also höchstens noch Funktion von T ist. Nach J_ν aufgelöst:

$$J_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{\frac{\alpha}{Q} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (13)$$

Das ist in der Tat die Form des Planckschen Gesetzes, es muß $Q = \alpha = \frac{2h}{v^2}$ gesetzt werden. Daß Q nicht wirklich von T abhängen kann, läßt sich noch aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz erschließen; daß es gleich α sein muß, aus dem Verhalten für hohe T; dagegen folgt der spezielle Wert der Konstanten nicht zwangläufig.

§ 4. Andere Form der Statistik.

Die vorstehende Darstellung ist wegen der zahlreichen Annahmen und der geringen Zwangläufigkeit ziemlich unbefriedigend. Deshalb sei noch eine andere gegeben, die vielleicht befriedigender, übrigens auch inhaltlich abweichend ist.

Wir legen eine Vorstellung zugrunde, auf der eigentlich schon die wohlbekannte Ableitung der Strahlungsformel durch „Quantelung eines „Ätherblocks" nach Jeans-Debye-Rubinowicz[1]) beruht und deren Wichtigkeit neuerdings wieder von W. Bothe[2]) ins rechte Licht gerückt worden ist. Nach dieser Vorstellung hat man nicht anzunehmen, daß in einem Lichtstrahlenbündel die einzelnen Lichtquanten nur so nebeneinander herlaufen, sondern daß sie in bestimmter Weise zu 1, 2, 3 ... quantigen „Strahlen" zusammengefaßt sind; dabei denken wir uns, daß es auch Sinn haben soll, von einem „nullquantigen Strahl" zu sprechen, gewissermaßen einem schwingungsfähigen, augenblicklich aber unerregten Ätherresonator.

Sodann spezialisieren wir die „direkten" Prozesse noch mehr als früher, indem wir darunter jetzt nur diejenigen verstehen wollen, bei denen ein Quant $h\nu$ aus einem l-quantigen Strahl des Bereiches $d\nu d\omega$ unter Vermittlung einer m-quantigen Schallwelle von passender Richtung und Wellenlänge in einen n-quantigen Strahl des Bereiches $d\nu' d\omega'$ übergeht. Die neue Annahme über die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges soll darin bestehen, daß sie proportional sei dem Produkt aus den drei Anzahlen der drei an dem Prozeß beteiligten Strahlenarten (2 Lichtstrahlen, 1 Schallstrahl), im übrigen aber von ν, ϑ; ν', ϑ' höchstens noch in symmetrischer Weise abhänge. Man kann das bezeichnen als die Annahme gleicher a-priori-Wahrscheinlichkeit des direkten und des inversen Prozesses, indem der eine (vor Erreichung des Gleichgewichtes) nur aus dem Grunde häufiger oder weniger häufiger stattfinden soll als der andere, weil von den Strahlenbündeln, die bei ihm mitwirken müssen, mehr oder weniger vorhanden sind.

Die Zahl m-quantiger Schallstrahlen der vorgegebenen Richtung und der Frequenz N ist, wie oben, proportional mit

$$e^{-\frac{mhN}{kT}}.$$

Die Anzahlen l-quantiger Lichtstrahlen des Bereiches $d\nu d\omega$ bzw. n-quantiger Lichtstrahlen des Bereiches $d\nu' d\omega'$ seien

$$n_l d\nu d\omega \text{ bzw. } n'_n d\nu' d\omega'.$$

Die Häufigkeit der direkten Prozesse wird also gemessen durch

$$n_l d\nu d\omega \cdot n'_n d\nu' d\omega' \cdot e^{-\frac{mhN}{kT}} \cdot f(\nu, \vartheta, \nu', \vartheta'), \qquad (14)$$

wo f in den beiden Argumentenpaaren symmetrisch ist. Entsprechend ist die Häufigkeit der inversen Prozesse

$$\left.\begin{aligned} &n'_{n+1} d\nu' d\omega' \cdot n_{l-1} d\nu d\omega \cdot \\ &\cdot e^{-\frac{(m-1)hN}{kT}} f(\nu', \vartheta', \nu, \vartheta). \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Gleichsetzen von (14) und (15) ergibt wegen $N = \nu' - \nu$:

$$n_l n'_k e^{\frac{h\nu}{kT}} = n_{l-1} n'_{k+1} e^{\frac{h\nu'}{kT}}$$

oder

$$\frac{n_l}{n_{l-1}} e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{n'_{n+1}}{n'_n} e^{\frac{h\nu'}{kT}} = q(T). \qquad (16)$$

Diese Größe muß also unabhängig von der Laufzahl (l bzw. n) und unabhängig von der Frequenz, mithin höchstens noch eine reine Temperaturfunktion sein, die wir $q(T)$ nennen. Man hat also allgemein

$$\left.\begin{aligned} n_l &= n_{l-1} q e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \\ &= n_0 q^l e^{-\frac{lh\nu}{kT}}. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Für die Gesamtzahl der „Strahlen" innerhalb $d\nu d\omega$ ergibt sich also

1) J. H. Jeans, Phil. Mag. 10, 91, 1905; P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 1427, 1910; A. Rubinowicz, diese Zeitschr. 18, 96, 1917; Referat: Planck, Theorie der Wärmestrahlung.

2) W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. 20, 145, 1923; Die Naturwissenschaften 11, 965, 1923.

$$\sum \mathfrak{n}_l d\nu d\omega = \mathfrak{n}_0 d\nu d\omega \sum_{l=0}^{\infty} q^l e^{-\frac{lh\nu}{kT}} = \left| \begin{array}{c} \\ = \dfrac{\mathfrak{n}_0 d\nu d\omega}{1 - q e^{-\frac{h\nu}{kT}}} . \end{array} \right. \quad (18)$$

Diese Zahl identifizieren wir nun mit der klassisch berechneten Zahl der elektromagnetischen Freiheitsgrade unseres Mediums (Volumen Ω) innerhalb $d\nu d\omega$, welche gleich ist[1])

$$\frac{2\Omega d\lambda d\omega}{\lambda^4} = \frac{2\Omega \nu^2 d\nu d\omega}{v^3} . \quad (19)$$

Aus der Gleichsetzung von (18) und (19) ergibt sich

$$\mathfrak{n}_0 = \frac{2\Omega \nu^2}{v^3} \left(1 - q e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) . \quad (20)$$

Jetzt berechnet sich für den Energieinhalt des Volumens Ω, soweit er aus Lichtstrahlen innerhalb $d\nu d\omega$ besteht,

$$\sum_{l=1}^{\infty} lh\mathfrak{n}_l d\nu d\omega = \mathfrak{n}_0 h d\nu d\omega \sum_{l=1}^{\infty} l q^l e^{-\frac{lh\nu}{kT}} =$$

$$= \mathfrak{n}_0 h d\nu d\omega \cdot \frac{q e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - q e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2} =$$

$$= \frac{2h\Omega}{v^3} \frac{\nu^3 d\nu d\omega}{q e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} ; \quad (21)$$

daraus für die spezifische Energiedichte $\mathfrak{u}_\nu d\nu$ (Division durch das Volumen Ω, Integration über alle Raumwinkel $d\omega$):

$$\mathfrak{u}_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{v^3} \cdot \frac{\nu^3 d\nu}{q e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} . \quad (22)$$

Dafür, daß q nicht wirklich von T abhängt, ist man wieder auf das Wiensche Verschiebungsgesetz angewiesen; daß es speziell gleich 1 ist, kann man folgern, wenn man verlangt, daß $\mathfrak{u}_\nu$ für keine endliche Temperatur, wohl aber für $T = \infty$ über alle Grenzen wachsen soll.

Den Prozessen, die wir im § 3 als „selbständige" bzw. „unselbständige" unterschieden, entsprechen nach der Auffassung dieses Paragraphen Übergänge in einen (vor dem Übergang) nullquantigen bzw. in einen beliebigen positiv-quantigen ($n > 0$) Strahl. Für das Verhältnis der unselbständigen zu den selbständigen Prozessen berechnet man daher

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{n}_l \mathfrak{n}'_n}{\sum_{l=1}^{\infty} \mathfrak{n}_l \mathfrak{n}'_0} = \frac{\mathfrak{n}_0 \mathfrak{n}'_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} q^l e^{-\frac{lh\nu}{kT}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} q^n e^{-\frac{nh\nu'}{kT}}}{\mathfrak{n}_0 \mathfrak{n}'_0 \cdot \sum_{l=1}^{\infty} q^l e^{-\frac{lh\nu}{kT}}}$$

$$= \frac{1}{q e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1} = \frac{v^3}{8\pi h} \frac{\mathfrak{u}_{\nu'}}{\nu'^3} .$$

Das steht in Übereinstimmung mit der Annahme des § 3, wonach das in Rede stehende Verhältnis

$$\text{const} \propto \frac{J_{\nu'}}{\nu'^3}$$

sein sollte. Die Übereinstimmung besteht aber offenbar nur für den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Für eine beliebige Energieverteilung sind die beiden Auffassungen keineswegs äquivalent.

Schlußbemerkung.

Das Ausgehen von Brillouins Ergebnis hat es mit sich gebracht, daß wir in dieser Note zunächst den Energieaustausch der Lichtstrahlen mit einer Type mechanischer Wellen betrachtet haben, nämlich mit den Kompressionswellen. Wir wollen damit nicht sagen, daß die Kompressionswellen in dieser Hinsicht die Hauptrolle spielen. Denken wir an einen Kristall, so besteht ja zwischen ihnen und den Transversalwellen überhaupt kein grundsätzlicher Unterschied, man kann nur von drei verschiedenen Polarisationsrichtungen für jede Wellennormale sprechen. Außer diesen eigentlich mechanischen Schwingungen werden aber auch noch jene „inneren" Schwingungen in Betracht zu ziehen sein, die Born als „optische" bezeichnet[1]). Und zwar wird man korrespondenzmäßig einen regen Austausch der Lichtenergie mit diesen Wellentypen besonders dann zu erwarten haben, wenn bei ihnen die Volumelemente sich elektrisch polarisieren.

Dabei steht es nun so, daß der „Lichtstrahl im Medium", mit dem wir oben operiert haben, als wäre er ein einheitliches Ding, in Wahrheit die Verkoppelung eines reinen Äthervorgangs mit einer Körperwelle der zuletzt genannten Art ist. Vielleicht darf man hoffen, daß es gelingt, die Art des Wechselspiels zwischen beiden durch Ansätze, welche den oben gemachten ähnlich sind, zu erfassen.

Zusammenfassung: Siehe Einleitung.

1) S. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 203; M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1197, 1914.

1) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 577. Teubner 1923.

(Eingegangen 8. Februar 1924.)

Courvoisier-Effekt und Einstein-Effekt.

Von A. Kopff.

Die Ausführungen von H. Kienle[1]) über „Kosmische Refraktion", die mir im Korrekturbogen vorlagen, bedürfen vielleicht nach einer Seite hin einer Ergänzung, die für die Beurteilung des Problems von Bedeutung ist. Es handelt sich um die ausführlichere Erörterung der Frage, wie die Finsternisaufnahmen sich zu der Auffassung verhalten, daß es sich beim Courvoisier-Effekt um eine durch die spezielle Art der Beobachtungen bedingte und nicht als kosmisch anzusprechende Erscheinung handelt.

Die Beobachtungen des Courvoisier-Effektes reichen bis etwa 3° an die Sonne heran; die Finsternisaufnahmen überdecken die Entfernung von 3° bis 0°,5 von der Sonne. Gemeinsame Beobachtungen des nur visuell ermittelten Courvoisier-Effektes und der photographisch hergeleiteten Verschiebungen bei den Finsternisaufnahmen (diese Verschiebungen seien der Kürze halber als Finsternis-Effekt bezeichnet) in einem auch nur eng begrenzten Intervall fehlen also. Es kann sich deshalb zunächst um nichts anderes als einen Vergleich beider Effekte an der Berührungsstelle in 3° Entfernung von der Sonne handeln. Courvoisier findet für seinen Effekt hier etwa o″,5; der Finsternis-Effekt beträgt o″,2. Eine Übereinstimmung ist also hier gar nicht vorhanden.

Nun ist der Betrag von o″,5 für den Courvoisier-Effekt durchaus kein gesichertes Beobachtungsergebnis; der Wert der Sternablenkung kann hier ein vollständig anderer sein. Ganz erheblich sicherer sind dagegen die Werte des Finsternis-Effektes. Bei diesem handelt es sich um das Ergebnis streng differentieller Messungen auf photographischen Platten. Die Richtigkeit des absoluten Betrages der Sternverschiebungen hängt freilich noch davon ab, ob der Maßstab der Finsternisaufnahmen mit dem der Vergleichsaufnahmen am Nachthimmel im wesentlichen übereinstimmt. Verschiedenheiten im Maßstab können den Finsternis-Effekt stark beeinflussen. Doch sprechen folgende Erwägungen für eine genäherte Konstanz des Skalenwertes bei den Finsternis- und Vergleichsaufnahmen. Abgesehen von den bei allen Expeditionen getroffenen Vorsichtsmaßregeln weisen die Kontrollaufnahmen, welche die amerikanische Expedition 1922 von einer zweiten Sterngegend ausgeführt hat, auf eine solche Konstanz hin. Vor allem auch haben die Aufnahmen bei zwei verschiedenen Finsternissen mit verschiedenartigen Instrumenten ergeben, daß ein nur wenig veränderter Skalenwert, verglichen mit dem der Aufnahmen am Nachthimmel, zu übereinstimmenden Beträgen für den Finsternis-Effekt führt. Die genäherte Konstanz des Plattenmaßstabs bedarf freilich noch einer weiteren Bestätigung durch Hilfsaufnahmen möglichst zur Zeit der totalen Verfinsterung selbst. Da der deutschen Expedition 1923 in Mexiko solche Aufnahmen geglückt sind, so kann eine Entscheidung über diesen Punkt unmittelbar erwartet werden. Vorerst liegen keine Beobachtungstatsachen vor (es sei denn, man rechnet den völlig unsicheren Courvoisier-Effekt hierher), die eine starke Änderung des Maßstabes für die Finsternisaufnahmen verlangen. Die für den Finsternis-Effekt gefundenen Beträge sind also doch schon als recht sicher anzusehen.

Trotzdem ist infolge der Unsicherheit des Courvoisier-Effektes nicht einmal eine Aussage darüber möglich, ob dieser dem Betrag nach in 3° Entfernung von der Sonne mit dem Finsternis-Effekt übereinstimmt. Da für kürzere Entfernungen der Courvoisier-Effekt gar nicht beobachtet wurde, und eine physikalische Interpretation desselben, die eine Extrapolation erlauben würde, gänzlich fehlt, so läßt sich niemals behaupten, daß der Finsternis-Effekt etwa als Fortsetzung des Courvoisier-Effektes aufzufassen wäre. Von einer Bestätigung des Courvoisier-Effektes durch die Finsternisaufnahmen kann gar keine Rede sein. Beide Effekte können sehr wohl durch ganz verschiedene Ursachen hervorgerufen werden.

Allerdings kann man durch Annahmen verschiedener Art beide Effekte immer zu einer Übereinstimmung führen. Es sei hierfür nur auf den Vortrag von J. Hopmann[1]) verwiesen. Dort ist sowohl der Courvoisier-Effekt als auch der Finsternis-Effekt willkürlich bis zur Sonne hin extrapoliert; es ist dadurch zu einem zahlenmäßig gleichen Wert für beide Effekte an der Sonne selbst gekommen. Außerdem wurde, um den Finsternis-Effekt in seinem ganzen Verlauf mit dem extrapolierten Courvoisier-Effekt in Übereinstimmung zu bringen, angenommen, daß irgendeine unbekannte Ursache den Skalenwert der Finsternisplatten gerade so verfälscht haben könne, daß der extrapolierte Courvoisier-Effekt verdeckt und der Finsternis-Effekt in dem von der Relativitätstheorie geforderten Verlauf dafür vorgetäuscht wird. Wie schon hervorgehoben, fehlt es ganz an Beobachtungstatsachen, die eine solche Annahme zu rechtfertigen vermöchten. Bei einer vorsichtigen Beurteilung der Sachlage wird man immerhin hervorheben müssen, daß zukünftige Beobachtungen unter

1) Diese Zeitschr. **25**, 1, 1924.

1) Diese Zeitschr. **24**, 476, 1923.

Umständen dazu führen könnten, den Finsternis-Effekt als Fortsetzung des Courvoisier-Effektes anzusehen und nach einer gemeinsamen Ursache beider zu suchen.

Gegenwärtig sind keinerlei Anhaltspunkte für eine solche Möglichkeit vorhanden. Beide Effekte stehen unvermittelt nebeneinander; beiden gemeinsam ist nur die Erscheinung, daß die Sterne von der Sonne weg verschoben werden. Alles spricht dafür, daß der Courvoisier-Effekt durch systematische Fehler der visuellen Beobachtungen entstanden ist, in deren besonderer Art und Anlage er begründet liegt. Der Finsternis-Effekt aber stimmt, und zwar ohne Extrapolation, so gut mit dem theoretisch geforderten Einstein-Effekt überein, als es der Schwierigkeit der Messungen nach zu erwarten ist.

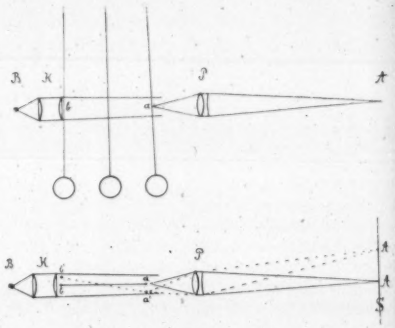
Heidelberg-Königstuhl, Januar 1924.

(Eingegangen 6. Februar 1924.)

Zur Demonstration des Foucaultschen Pendelversuchs.

Von F. Harms.

Man bringe das Pendel aus seiner Ruhelage heraus und befestige es in der üblichen Weise durch einen Faden. In dieser Lage projiziere man das Stück des Aufhängedrahtes unmittelbar über der Pendelkugel (in der Grundrißskizze ist der Drahtquerschnitt mit a bezeichnet, C ist eine Projektionslampe mit Kondensor K, P ein Projektionsobjektiv z. B. von 15 cm Brennweite) in der Richtung der anfänglichen Schwingungsebene ($b \rightarrow a$) auf eine weit entfernte Skala S. Nach dem Durchbrennen des Fadens wird das Bild (A) des Aufhängedrahtes natürlich beim Einsetzen der Schwingung schnell unscharf und verschwindet; erst nach einer vollen Schwingung wird es wieder scharf, lange genug, um deutliche Ablesung auf der Skala zu gestatten. Nach jeder vollen Schwingung entsteht so wieder ein scharfes Bild auf der Skala S. Während sich die Schwingungsebene aus der Lage ab in $a'b'$ dreht, verschieben sich die Bilder auf der Skala von A gegen A'. Diese Verschiebung kann bei geeigneter Wahl von Pendellänge, Amplitude und Brennweite des Projektionsobjektivs leicht so groß gemacht werden, daß aufeinanderfolgende Bilder etwa um 1 cm verschoben sind. Man sieht also den gewünschten Effekt schon nach jeder einzelnen Schwingung, nach einigen Schwingungen auch im größten Hörsaal sehr deutlich.



Bei der kurzen Dauer des Versuchs spielen die sonst so lästigen Fehlerquellen keine Rolle, man braucht infolgedessen in bezug auf Torsionsfreiheit des Drahtes, Vermeidung seitlicher Stöße beim Abbrennen u. dgl. nicht allzu vorsichtig zu sein; eine geringe Elliptizität der Schwingungsbahn hat lediglich zur Folge, daß das Scharf- und Unscharfwerden des Drahtbildes nicht ganz symmetrisch erfolgt, das Wandern des Bildes bleibt ganz deutlich. Nichts steht im Wege, den Versuch durch Messung von Amplitude und Schwingungsdauer des Pendels, wirksamer Vergrößerung des Projektionsobjektivs und Bildverschiebung während einiger Schwingungen quantitativ zu verwerten.

Würzburg, Physikalisches Institut, im Januar 1924.

(Eingegangen 29. Januar 1924.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Hamburg Dr. Hans Schmalfuß und Dr. H. Schlubach für Chemie, an der Universität Bonn Dr. Rheinboldt für Chemie.

Ernannt: Der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Geheimrat Professor Dr. Walter Nernst zum ord. Professor der Physik und Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Berlin.

Verliehen: Den ord. Professoren an der Universität Erlangen Dr. Otto Fischer (Chemie) und Dr. Eilhard Wiedemann (Physik) der Titel Geheimer Rat.

Vom Lehramt zurück: Der Konservator am Chemischen Institut der Universität Würzburg Professor Dr. Hans Ritter v. Halban.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz

50471. Experimentier-Schalttafel Type A_1, 110 Volt, 30 Amp.

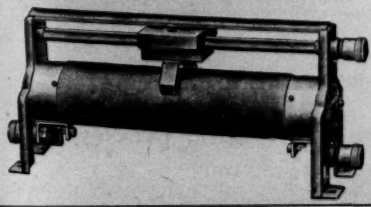
Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

PHYWE-Gleitwiderstände



Absolut zuverlässig
Denkbar einfach — Unerreicht billig

Verlangen Sie Liste PZW.

Physikalische Werkstätten A.-G.
Göttingen

G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10

kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**

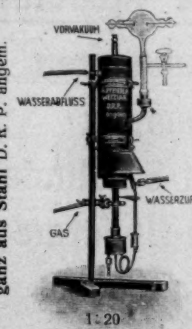
Wissenschaftliche Zeitschriften in vollständigen Reihen

z. B.

Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.

Angebote mit Preisangabe erbeten.

Pfeiffer's



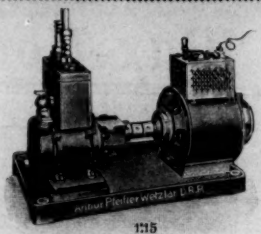
1:20

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sek.** vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.



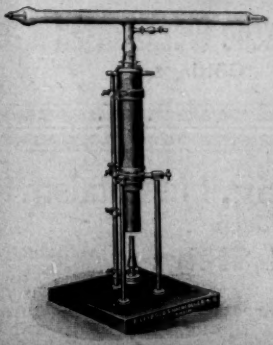
1:15

Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D. R. P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede
D. R. P. und Auslandspatente angemeldet



$^1/_3$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.